



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C07D 231/22, A01N 43/56, 43/653, C07D 231/28, 231/30, 403/12, 401/12, 405/04, 401/04</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/33812</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 8 juillet 1999 (08.07.99)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02842</p> <p>(22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/16835 29 décembre 1997 (29.12.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC AGRO [FR/FR]; 14/20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESBORDES, Philippe [FR/FR]; 30, rue Bancel, F-69007 Lyon (FR). ELLWOOD, Charles [GB/FR]; 14, avenue des Frères Lumière, F-69410 Champagne au Mont d'Or (FR). PEREZ, Joseph [FR/FR]; 19 Allée D, Rue Ernest Fabrigue, F-69009 Lyon (FR). VORS, Jean-Pierre [FR/FR]; 9, chemin de Montpellas, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: PRAS, Jean-Louis; Rhône-Poulenc Agro, 14/20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02842</p> <p>(22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/16835 29 décembre 1997 (29.12.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC AGRO [FR/FR]; 14/20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESBORDES, Philippe [FR/FR]; 30, rue Bancel, F-69007 Lyon (FR). ELLWOOD, Charles [GB/FR]; 14, avenue des Frères Lumière, F-69410 Champagne au Mont d'Or (FR). PEREZ, Joseph [FR/FR]; 19 Allée D, Rue Ernest Fabrigue, F-69009 Lyon (FR). VORS, Jean-Pierre [FR/FR]; 9, chemin de Montpellas, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: PRAS, Jean-Louis; Rhône-Poulenc Agro, 14/20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02842</p> <p>(22) Date de dépôt international: 23 décembre 1998 (23.12.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/16835 29 décembre 1997 (29.12.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC AGRO [FR/FR]; 14/20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESBORDES, Philippe [FR/FR]; 30, rue Bancel, F-69007 Lyon (FR). ELLWOOD, Charles [GB/FR]; 14, avenue des Frères Lumière, F-69410 Champagne au Mont d'Or (FR). PEREZ, Joseph [FR/FR]; 19 Allée D, Rue Ernest Fabrigue, F-69009 Lyon (FR). VORS, Jean-Pierre [FR/FR]; 9, chemin de Montpellas, F-69009 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: PRAS, Jean-Louis; Rhône-Poulenc Agro, 14/20, rue Pierre Baizet, F-69009 Lyon (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>			
<p>(54) Title: 3-(5)-BENZYLOXYPYRAZOLE USEFUL AS FUNGICIDES</p> <p>(54) Titre: DERIVES 3-(5)-BENZYLOXYPYRAZOLE UTILES COMME FONGICIDES</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> <p>(I)</p> </div> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G1)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G2)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G3)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G4)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G5)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G6)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G7)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G8)</p> </div> <div style="text-align: center; margin: 5px;"> <p>(G9)</p> </div> </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns fungicidal compounds and compositions containing them, of general formula (I) in which G is selected among the groups (G1 to G9) in which the different symbols represent various organic groups. The invention also concerns methods for treating plants by applying said compounds.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Composés fongicides et les compositions les contenant, de formule générale (I) dans laquelle G est choisi parmi les groupes (G1 à G9), dans lesquels les divers symboles représentent des groupes organiques variés. Procédés de traitement des végétaux par application de ces composés.</p>				

### **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

<b>AL</b>	Albanie	<b>ES</b>	Espagne	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slovénie
<b>AM</b>	Arménie	<b>FI</b>	Finlande	<b>LT</b>	Lituanie	<b>SK</b>	Slovaquie
<b>AT</b>	Autriche	<b>FR</b>	France	<b>LU</b>	Luxembourg	<b>SN</b>	Sénégal
<b>AU</b>	Australie	<b>GA</b>	Gabon	<b>LV</b>	Lettonie	<b>SZ</b>	Swaziland
<b>AZ</b>	Azerbaïdjan	<b>GB</b>	Royaume-Uni	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tchad
<b>BA</b>	Bosnie-Herzégovine	<b>GE</b>	Géorgie	<b>MD</b>	République de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbade	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tadjikistan
<b>BE</b>	Belgique	<b>GN</b>	Guinée	<b>MK</b>	Ex-République yougoslave	<b>TM</b>	Turkménistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grèce		de Macédoine	<b>TR</b>	Turquie
<b>BG</b>	Bulgarie	<b>HU</b>	Hongrie	<b>ML</b>	Mali	<b>TT</b>	Trinité-et-Tobago
<b>BJ</b>	Bénin	<b>IE</b>	Irlande	<b>MN</b>	Mongolie	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brésil	<b>IL</b>	Israël	<b>MR</b>	Mauritanie	<b>UG</b>	Ouganda
<b>BY</b>	Bélarus	<b>IS</b>	Islande	<b>MW</b>	Malawi	<b>US</b>	Etats-Unis d'Amérique
<b>CA</b>	Canada	<b>IT</b>	Italie	<b>MX</b>	Mexique	<b>UZ</b>	Ouzbékistan
<b>CF</b>	République centrafricaine	<b>JP</b>	Japon	<b>NE</b>	Niger	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NL</b>	Pays-Bas	<b>YU</b>	Yougoslavie
<b>CH</b>	Suisse	<b>KG</b>	Kirghizistan	<b>NO</b>	Norvège	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	République populaire	<b>NZ</b>	Nouvelle-Zélande		
<b>CM</b>	Cameroon		démocratique de Corée	<b>PL</b>	Pologne		
<b>CN</b>	Chine	<b>KR</b>	République de Corée	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CU</b>	Cuba	<b>KZ</b>	Kazakstan	<b>RO</b>	Roumanie		
<b>CZ</b>	République tchèque	<b>LC</b>	Sainte-Lucie	<b>RU</b>	Fédération de Russie		
<b>DE</b>	Allemagne	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Soudan		
<b>DK</b>	Danemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Suède		
<b>EE</b>	Estonie	<b>LR</b>	Libéria	<b>SG</b>	Singapour		

**DERIVES 3-(5)-BENZYLOXYPYRAZOLE UTILES COMME FONGICIDES**

5           La présente invention concerne de nouveaux composés comportant un groupement pyrazole, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, et les procédés de contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.

10           Des dérivés comportant un motif pyrazole utilisés pour le contrôle des champignons phytopathogènes des cultures sont notamment connus par les brevets DE 4305502, WO 94/19331, WO 95/34526 et WO 94/00436.

          Bien que possédant de bonnes activités fongicides, les composés décrits dans ces brevets ne présentent pas un spectre d'activité fongicide suffisamment large pour le traitement préventif ou curatif des maladies affectant les cultures.

15

          Un but de la présente invention consiste à fournir de nouveaux composés fongicides comblant ces lacunes. En effet, il est toujours désirable d'améliorer le spectre d'activité et l'efficacité de tels composés à action fongicide, ou de les renforcer en les associant à d'autres molécules afin d'obtenir un produit plus performant ou encore de  
20           prévenir l'apparition de souches fongiques résistantes à ces nouveaux fongicides.

          Il est également très souhaitable de disposer de produits fongicides bénéficiant d'une persistance d'action améliorée, de nature à espacer dans le temps le nombre de traitements phytosanitaires nécessaires au bon contrôle des parasites.

25           Il est dans tous les cas particulièrement avantageux de pouvoir diminuer la quantité de produits chimiques épandus dans l'environnement, tout en assurant une protection performante des cultures contre les attaques fongiques.

30           Il a maintenant été trouvé qu'un ou plusieurs des objectifs précédents pouvaient être atteints en totalité ou en partie grâce aux composés fongicides selon la présente invention.

          Un objet de la présente invention est donc de proposer une nouvelle famille de composés comportant un motif 3-(5)-benzyloxy pyrazole utiles comme fongicides.

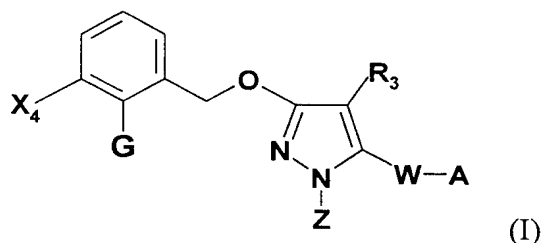
35           Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxy pyrazole ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxypyrazole ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures permettant de résoudre les problèmes spécifiques rencontrés.

5 Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxypyrazole ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures.

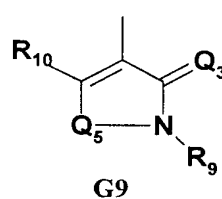
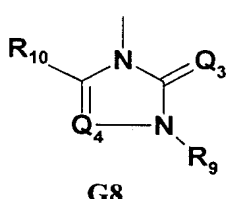
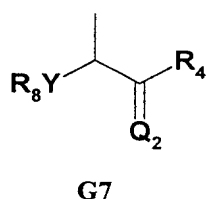
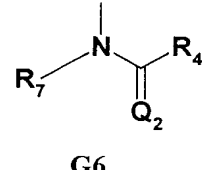
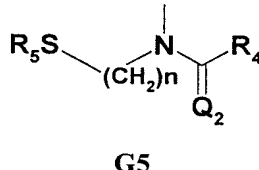
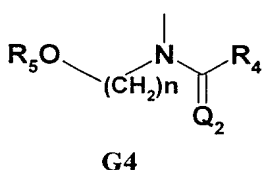
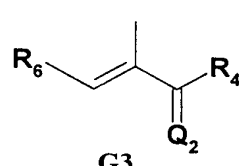
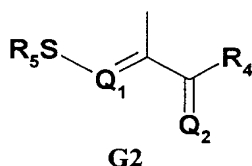
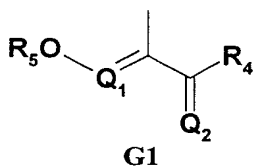
Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés comportant le motif 3-(5)-benzyloxypyrazole ayant un large spectre d'action  
10 amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures comme le riz, les céréales, les arbres fruitiers, la vigne, les cultures maraîchères, la betterave, le coton, les bananes, le café, etc.

Plus particulièrement, l'invention concerne les composés comportant le motif 3-  
15 (5)-benzyloxypyrazole de formule générale (I) :



dans laquelle :

- G est choisi parmi les groupes G1 à G9 :



groupements G1 à G9 dans lesquels :

- \* n représente 0 ou 1,
- \*  $Q_1$  est l'atome d'azote ou le groupe CH,
- 5 \*  $Q_2$  est l'atome d'oxygène ou de soufre,
- \*  $Q_3$  est l'atome d'oxygène ou de soufre,
- \*  $Q_4$  est l'atome d'azote ou le groupe  $CR_{11}$ ,
- \*  $Q_5$  est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe  $NR_{12}$ ,
- 10 \* Y est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe amino (NH) ou oxyamino (ONH),
  
- Z est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle ; ou
- 15 un groupe alcényle, haloalcényle ; ou  
un groupe arylalkyle éventuellement substitué,
  
- W est une liaison simple ; ou représente
- 20 l'atome d'oxygène, de soufre ou les groupes sulfinyle (SO) ou sulfonyle (SO<sub>2</sub>),  
ou le groupe  $C(R_1)(R_2)$ ,
  
- A représente un radical phényle ; ou  
un radical hétérocyclique aromatique, mono ou bicyclique, comportant de 5 à
- 25 10 atomes, parmi lesquels 1 à 4 sont des hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, chaque atome de soufre ou d'azote étant éventuellement à l'état oxydé sous forme d'un groupe N-oxyde ou sulfoxyde, lequel radical A étant rattaché par un atome de carbone à l'atome d'oxygène ou de soufre dans le cas où W est l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre, l'atome de soufre pouvant être éventuellement oxydé, ou rattaché par un atome de
- 30 carbone ou d'azote au radical pyrazolyle dans le cas où W est une liaison simple ou au radical  $C(R_1)(R_2)$  dans le cas où W est le radical  $C(R_1)(R_2)$ , lequel radical étant éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ ,
  
- 35 •  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle; ou,

un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxysulfonyle ; ou

un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio ; ou

un groupe amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou

un groupe acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle,

- $X_4$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy ; ou  
les radicaux cyano, nitro,

- $R_1$ ,  $R_2$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou

un groupe hydroxy, mercapto, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxysulfonyle ; ou

un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle ; ou

un groupe cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, un groupe alkoxycarbonyle inférieur, alkylthiocarbonyle, haloalkoxycarbonyle, alkoxythiocarbonyle, haloalkoxythiocarbonyle, alkylthiothio-carbonyle; ou

un groupe amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou

$R_1$  et  $R_2$  peuvent former ensemble un radical divalent, comme un groupe alkylène, éventuellement substitué par un ou plus atomes d'halogènes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle inférieurs ; ou bien,

$R_1$  et  $R_2$  peuvent former ensemble un radical monovalent, comme un groupe alkylidène, éventuellement substitué par un ou plus atomes d'halogènes, et/ou

par un ou plusieurs groupes alkyle, éventuellement substitué par un groupe phényle éventuellement substitué,

- $R_3$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène; ou  
5 un groupe alkyle, haloalkyle, cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxysulfonyl, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, N,N-dialkylaminoalkyle, cyanoalkyle ; ou  
10 un groupe nitro, cyano, azido, thiocyanato, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, 3-oxétanyloxycarbonyl, alkylthiocarbonyl, haloalkoxycarbonyl, alkoxythiocarbonyl, haloalkoxythiocarbonyl, alkylthiothiocarbonyl ; ou  
15 un groupe alcényle, alcynyle ; ou  
un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitués,
- $R_4$  est un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle ; ou  
un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino,  
20
- $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, ou haloalkyle,
- $R_7$  est un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle,  
25 ou alcynyle,
- $R_8$  est un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, alcynyle, formyle, ou acyle,
- $R_9$  est l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,  
30
- $R_{10}$  est un atome d'halogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, ou haloalkylsulfonyl, et  
35

- $R_{11}$ ,  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre, l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,

5

- $Q_2$  et  $R_4$  peuvent former ensemble un cycle de 5 à 7 atomes contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux comme un halogène, un groupe alkyle ou haloalkyle,

10

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques ; et  
les sels, et complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I)  
tels qu'ils viennent d'être définis.

15

Lorsque le composé de formule (I) est tel que A représente un radical  
hétérocyclique aromatique mono ou bicyclique tel que défini ci-dessus, et lorsque l'un au  
moins des radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$  est un groupe hydroxy, mercapto, amino, N-  
alkylamino ou N-acylamino, ce composé peut être susceptible d'admettre une forme  
tautomère en équilibre chimique, résultant du déplacement du proton dudit groupe  
hydroxy, mercapto, amino, N-alkylamino ou N-acylamino. Les formes tautomères de  
tels composés sont comprises dans le champ de l'invention. De telles formes tautomères  
sont en particulier définies dans l'ouvrage "The tautomerism of heterocycles, Advances  
in Heterocyclic Chemistry, Supplement 1" par J. Elguero, C. Martin, A.R. Katritzky et  
P. Linda, édité par Academic Press, New York, 1976, pages 1-4.

20

25

Dans les définitions qui précèdent et dans la suite de la description, les termes  
génériques suivants sont utilisés avec les significations suivantes :

30

- l'atome d'halogène signifie l'atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode,
- sauf indication contraire, les radicaux alkyle, alcényle, alcynyle et les radicaux  
comprenant ces termes alkyl, alcényl ou alcynyl, possèdent de 1 à 6 atomes de carbone  
en chaîne linéaire ou ramifiée,
- sauf indication contraire, l'adjectif "inférieur" qualifiant les radicaux définis dans  
la description précise que le radical ainsi qualifié possède 3 à 6 atomes de carbone,
- l'adjectif "inférieur" qualifiant un radical cycloalkyle signifie que ce radical  
possède de 3 à 6 atomes de carbone,
- les radicaux halogénés peuvent comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes  
identiques ou différents,

35



- le radical acyle signifie alkylcarbonyle, ou cycloalkylcarbonyle,
- l'adjectif "inférieur" qualifiant le terme acyle s'applique à la partie alkyle ou cycloalkyle de ce radical,
- le radical alkylène désigne le radical  $-(CH_2)_m-$  où m représente 2, 3, 4 ou 5,
- le radical alkylidène désigne le radical méthylidène, éthylidène, ou propylidène,
- lorsque le radical amino est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer ensemble un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, de 5 ou 6 atomes,
- lorsque le radical carbamoyle est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer ensemble un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, de 5 ou 6 atomes,
- l'expression "éventuellement substitué" qualifiant un groupe organique s'applique aux différents radicaux constituant ce groupe.

Des modes de réalisations préférés de l'invention sont ceux où les produits de formule (I) présentent en outre l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

n représente 0

$Q_2$  est l'atome d'oxygène, et/ou  $Q_3$  est l'atome d'oxygène, et/ou  $Q_4$  est l'atome d'azote, et/ou  $Q_5$  est l'atome d'oxygène;

W est une liaison simple ou l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe  $C(R_1)(R_2)$ ,

Y est l'atome d'oxygène,

Z est un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, alkoxyalkyle, de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclopropyle, méthoxyméthyle, un groupe alcényle, de préférence allyle, un groupe arylalkyle, de préférence benzyle éventuellement substitué,

$X_1, X_2, X_3, X_4$  sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, ou les radicaux cyano, trifluorométhyle, méthoxy,

$R_1$  et  $R_2$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, cycloalkyle inférieur, haloalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, cyano, cyanoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, alkoxycarbonyle inférieur, N-alkylcarbamoyle, ou N,N-dialkylcarbamoyle,

$R_3$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, de préférence un radical méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, méthylthio, éthylthio, trifluorométhyle, méthylsulfinyle, trifluorométhylsulfinyle, méthylsulfonyl, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro,

cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, ou alkoxy-carbonyle inférieur,

$R_4$  est un groupe alkyle, alkoxy, alkylamino, dialkylamino, de préférence un radical méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy, méthylamino, ou éthylamino,

- 5  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_8$  et  $R_9$  sont indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, haloalkyle inférieur, de préférence un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, ou propyle,

- $R_7$  est un groupe alkyle, haloalkyle, de préférence un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, propyle,  
10 un groupe allyle, ou propargyle,

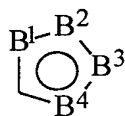
$R_{10}$  est un atome de chlore, un groupe alkyle, haloalkyle, de préférence méthyle, un groupe alkoxy, alkylthio, de préférence méthoxy, ou méthylthio, et

$R_{11}$  et  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, allyle, ou propargyle,

- 15 A est choisi parmi un radical phényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ ; et

un radical hétérocyclique aromatique, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ , radical obtenu par élimination d'un atome d'hydrogène, de l'un des cycles (i) à (v) suivants :

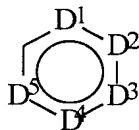
- 20 - un cycle à 5 maillons décrit par la formule (i) :



(i)

- dans laquelle chacun des groupes de la liste  $B^1$ ,  $B^2$ ,  $B^3$ ,  $B^4$ , est choisi parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome  
25 d'oxygène et de 0 à 4 atomes d'azote ; ou bien

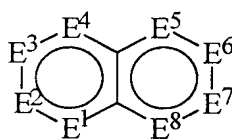
- un cycle à 6 maillons décrit par la formule (ii) :



(ii)

- dans laquelle chacun des groupes de la liste  $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$ ,  $D^5$ , est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 1 à 4  
30 atomes de carbone et de 1 à 4 atomes d'azote ; ou bien,

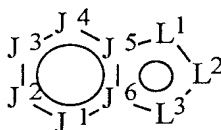
- deux cycles fusionnés, décrits par la formule (iii) :



(iii)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $E^1, E^2, E^3, E^4, E^5, E^6, E^7, E^8$  est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 4 à 7 atomes de carbone et de 1 à 4 atomes d'azote ; ou bien

- 5 - deux cycles fusionnés décrits par la formule (iv) :



(iv)

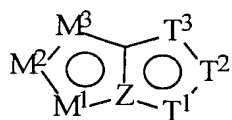
dans laquelle :

- chacun des groupes de la liste  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6$  est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 3 à 6 atomes de carbone, et de 0 à 3 atomes d'azote ; et

- chacun des groupes de la liste  $L^1, L^2, L^3$  est choisi parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ; et

- 15 - chacun des groupes de la liste  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6, L^1, L^2, L^3$  est choisi de telle façon que ladite liste comprenne de 3 à 8 atomes de carbone ; ou bien

- deux cycles fusionnés décrits par la formule (v) :



(v)

20 dans laquelle :

- chacun des groupes de la liste  $M^1, M^2, M^3$ , représente les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ;

- 25 - chacun des groupes de la liste  $T^1, T^2, T^3$  représentent les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ;

- Z représente l'atome de carbone ou d'azote ;
- chacun des groupes de la liste M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup> est choisi de telle façon que ladite liste comprenne de 0 à 6 atomes de carbone.

5 Il est bien entendu que dans les formules (i), (ii), (iii), (iv), (v) indiquées ci-dessus, un groupe représentant un atome de carbone ou d'azote est porteur de la valence libre qui relie A à l'atome de carbone substitué par les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> dans le cas où W est le groupe C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>) ou au radical pyrazolyle dans le cas où W est liaison simple,

un groupe représentant un atome de carbone est porteur de la valence libre qui

10 relie A à l'atome d'oxygène ou de soufre dans le cas où W est l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre, l'atome de soufre pouvant être éventuellement oxydé.

Parmi les variantes précédentes, on choisira plus particulièrement les variantes suivantes prises isolément en combinaison :

15

Z est le radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou allyle,

R<sub>1</sub> est l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle,

R<sub>2</sub> est l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, cyano, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyl inférieur,

20 R<sub>3</sub> est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical trifluorométhyle, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyl inférieur, ou alkoxycarbonyl inférieur ;

A représente un radical phényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux X<sub>1</sub> et/ou X<sub>2</sub> et/ou X<sub>3</sub> tels que définis précédemment; ou

25 un radical hétérocyclique aromatique, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux X<sub>1</sub> et/ou X<sub>2</sub> et/ou X<sub>3</sub> tels que définis précédemment, choisi parmi :

- furanyle ; pyrrolyle ; thiophényle ;
- pyrazolyle ; imidazolyle ; oxazolyle ; isoxazolyle ; thiazolyle ; isothiazolyle ; 1,2,3-oxadiazolyle ; 1,2,4-oxadiazolyle ; 1,2,5-oxadiazolyle ; 1,3,4-oxadiazolyle ; 1,2,3-thiadiazolyle ; 1,2,4-thiadiazolyle ; 1,2,5-thiadiazolyle ; 1,3,4-thiadiazolyle ; 1,2,3-triazolyle ; 1,2,4-triazolyle ; tétrazolyle ;
- pyridyle ;
- pyrimidinyle ; pyrazinyle ; pyridazinyle ; 1,2,3-triazinyle ; 1,2,4-triazinyle ; 1,3,5-triazinyle ; 1,2,3,4-tétrazinyle ; 1,2,3,5-tétrazinyle ;
- 35 1,2,4,5-tétrazinyle ;

- benzimidazolyle ; indazolyle ; benzotriazolyle ; benzoxazolyle ;  
1,2-benzisoxazolyle ; 2,1-benzisoxazolyle ; benzothiazolyle ;  
1,2-benzisothiazolyle ; 2,1-benzisothiazolyle ; 1,2,3-benzoxadiazolyle ;  
1,2,5-benzoxadiazolyle ; 1,2,3-benzothiadiazolyle ; 1,2,5-benzothiadiazolyle  
5 ;
- quinoléinyle ; isoquinoléinyle ;
- quinoxazolinyle ; quinazolinyle ; cinnolyle ou phtalazyle ; ptéridinyle ;  
benzotriazinyle ;
- 1,5-naphthyridinyle ; 1,6-naphthyridinyle ; 1,7-naphthyridinyle ;  
10 1,8-naphthyridinyle ;
- imidazo[2,1-b]thiazolyle ; thiéno[3,4-b]pyridyle ; purine ; et  
pyrolo[1,2-b]thiazolyle.

Les composés de formule générale (I) et les composés éventuellement utilisables à  
15 titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion  
de la description de ces procédés, peuvent exister sous une ou plusieurs formes  
d'isomères géométriques selon le nombre de doubles liaisons du composé. Les  
composés de formule générale (I) où G est le groupe G1, G2 ou G3 peuvent comporter  
deux isomères géométriques différents notés (E) ou (Z) suivant la configuration de la  
20 double liaison. La notation E et Z peut être remplacée respectivement par les termes syn  
et anti, ou cis et trans. On se rapportera notamment à l'ouvrage de E.Eliel et S.Wilen  
"Stereochemistry of Organic Compounds" Ed. Wiley (1994) pour la description et  
l'utilisation de ces notations.

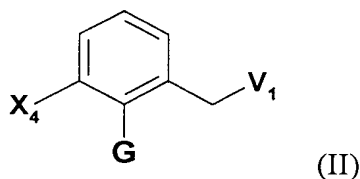
25 Les composés de formule générale (I) et les composés éventuellement utilisables à  
titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion  
de la description de ces procédés, peuvent exister sous une ou plusieurs formes  
d'isomères optiques ou chiraux selon le nombre de centres asymétriques du composé.  
L'invention concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leur mélanges  
30 racémiques et les diastéréoisomères correspondants en mélange ou séparés. La  
séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les  
méthodes connues en soi (E.Eliel ibid.)

Les composés de la présente invention de formule générale (I) et les composés  
35 éventuellement utilisable à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation,  
peuvent être préparés par au moins l'une des méthodes de préparation générale ci-  
dessous décrites : méthodes A à I.

La préparation des réactifs utilisés dans l'une ou l'autre des méthodes de préparation générale, est habituellement connue en soi et est habituellement décrite spécifiquement dans l'art antérieur ou d'une manière telle que l'homme de l'art peut l'adapter au but souhaité. L'art antérieur utilisable par l'homme de l'art pour établir les conditions de préparation des réactifs, peut être trouvé dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J. March Ed. Wiley (1992), "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public.

#### Méthode A :

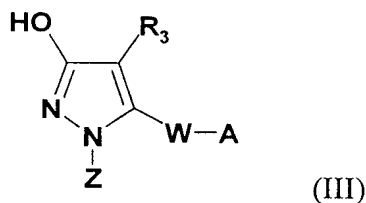
Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est l'un des groupes G1 à G9, les autres substituants ayant la définition déjà indiquée, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (II) :



dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G9 ayant les mêmes définitions que celles indiquées pour la formule (I), X<sub>4</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

V<sub>1</sub> représente un groupement partant, par exemple un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate ou haloalkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhylsulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate),

avec un composé de formule (III) :



Z, W, R<sub>3</sub>, et A ayant les mêmes définitions que celles indiquées pour la formule (I),

en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant. La réaction est généralement effectuée à une température comprise entre -80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un hydrocarbure aliphatique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane; un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, les xylènes, les halogénobenzènes; un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane; un hydrocarbure halogéné comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane; un ester comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile; un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylproplylène urée, le diméthylsulfoxyde; ou l'eau. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi utilisés.

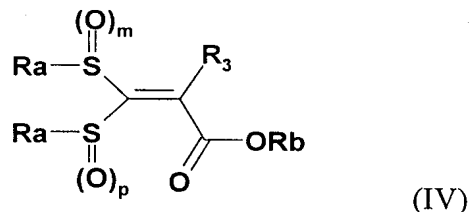
La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme l'hydroxyde de sodium, de potassium, de césium ou de calcium; les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le ter-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydruire de sodium, de potassium ou de césium; les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le carbonate de sodium, de potassium, de calcium ou le bicarbonate de sodium, de potassium ou de calcium; les bases organiques, de préférences azotées, comme la pyridine, les alkylpyridines, les alkylamines comme la triméthylamine, la triéthylamine ou la diisopropyléthylamine, les dérivés aza comme le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, les dérivés organométalliques comme les alkylolithiens de préférence le butyllithium, les halogénures d'alkylmagnésium ou le diisopropylamidure de lithium.

Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (II) et de formule (III). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (III)/(II) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

Les intermédiaires de synthèse de formule (III) ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, et les sels, et complexes métalliques et métalloïdiques des ces composés sont nouveaux et, à ce titre, font également partie de l'invention.

Les 3-hydroxy-1*H*-pyrazoles de formule (III) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, Z, R<sub>3</sub>, et A ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (IV) :



dans laquelle m = 1 ou 2, p = 0, 1 ou 2, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

avec successivement/simultanément, un phénol ou thiophénol de formule (V), le radical "(thio)phénol" désignant de façon générique aussi bien le radical (thio)hydroxyphényle que (thio)hydroxyhétéroaryle :



dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre et A a la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

puis/et avec une hydrazine de formule (VI) :



pour laquelle Z possède la même définition que celle indiquée pour la formule (I).

La condensation du phénol ou thiophénol de formule (V) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, A ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), sur le composé de formule (IV) dans laquelle m = 1 ou 2, p = 0, 1 ou 2, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peut être réalisée dans des conditions similaires ou identiques aux conditions de condensation entre le composé de formule (II) et le composé de formule (III).



L'hydrazine de formule (VI) pour laquelle Z possède la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peut être ajoutée simultanément ou successivement aux composés de formule (IV) dans laquelle  $m = 1$  ou  $2$ ,  $p = 0$ ,  $1$  ou  $2$ , Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même  
5 définition que celle indiquée pour la formule (I), et de formule (V) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, A ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), dans les conditions similaires à celles précédemment décrites.

Les composés de formule (IV) dans laquelle  $m = 1$  ou  $2$ ,  $p = 0$ ,  $1$  ou  $2$ , Ra étant un  
10 groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par oxydation des composés de formule (IV) dans laquelle  $m = 0$  et  $p = 0$ , Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), au moyen d'un équivalent ou  
15 plus d'un agent d'oxydation comme les peroxydes organiques de préférence l'acide peracétique, l'acide 3-chloroperbenzoïque, les peroxydes minéraux, de préférence le persulfate de potassium, les hydroperoxydes comme le peroxyde d'hydrogène, les oxychlorures minéraux ou l'oxygène, en présence ou non d'un catalyseur dans un solvant inerte selon J.March *ibid.*, pages 1201-1203.

20 Les composés de formule (IV) dans laquelle  $m = 0$  et  $p = 0$ , Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

25 Les phénols ou thiophénols de formule (V) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, et A ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

Les hydrazines de formule (VI) dans laquelle Z a la même définition que celle indiquée pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi.

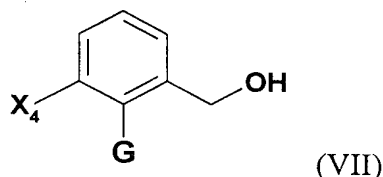
30 Les 3-hydroxy-1H-pyrazoles de formule (III) dans laquelle W est une liaison simple ou le groupe C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>), Z, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, et A ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), sont préparés selon des méthodes connues en soi, notamment selon les méthodes décrites dans *J. Amer. Chem. Soc.*, (1946), 68, 376 et  
35 *Synthesis*, (1989), 217.

Les composés de formule (II) dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G9 et X<sub>4</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), et V<sub>1</sub> représente u groupe partant, par exemple un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhyl-sulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate), seront par convention, pour la suite de la description des méthodes de préparation, désignés par le terme générique de "dérivés d'halogénures de benzyles".

Les dérivés d'halogénures de benzyles de formule (II) peuvent être préparés suivant des méthodes connues en soi. Ces différentes méthodes ou l'art antérieur s'y rapportant seront explicitées dans la méthode I.

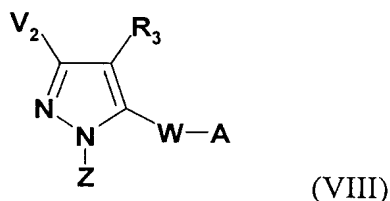
### Méthode B :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R<sub>4</sub> est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 et X<sub>4</sub> ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (VII) :



dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R<sub>4</sub> est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 X<sub>4</sub> et ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

avec un composé de formule (VIII) :



Z, W, R<sub>3</sub>, et A ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), V<sub>2</sub> étant un atome d'halogène de préférence un atome de chlore.

Cette réaction est conduite en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant. La réaction est généralement effectuée à une température comprise entre -80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile, un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylpropylène urée, ou bien le diméthylsulfoxyde. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi être utilisés.

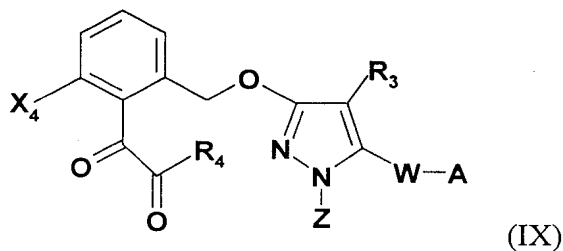
La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydruire de sodium, de potassium ou de césium, les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme le tert-butylate de potassium.

Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (VII) et de formule (VIII). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (VII)/(VIII) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

#### Méthode C :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe G3, Q<sub>2</sub> étant l'atome d'oxygène, R<sub>4</sub> étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et R<sub>6</sub> est un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (IX) :



R<sub>4</sub> étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

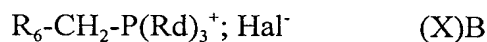
avec un réactif de Wittig-Horner de formule (X)A :



$R_6$  étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur,  $Rc$  étant un groupe alkyle inférieur, phényle ou benzyle,

5

ou bien avec un réactif de Wittig de formule (X)B :



10  $R_6$  étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur,  $Rd$  étant un groupe phényle éventuellement substitué,  $Hal^-$  étant un ion halogénure,

par action d'un ou plusieurs équivalents d'une base comme les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, de préférence l'éthylate de sodium, le méthylate de sodium ou le tert-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux de préférence l'hydrures de sodium ou de potassium, d'un dérivé organométallique comme les alkylolithiens de préférence le butyllithium, les halogénures d'alkylmagnésium ou le diisopropylamidure de lithium dans un solvant aprotique comme les éthers de préférence le diéthyléther ou le tétrahydrofurane à une température de -78°C à 50°C de préférence -70°C à 20°C selon J. March *ibid.*, pages 956-963 ou le brevet WO 95/29896.

20

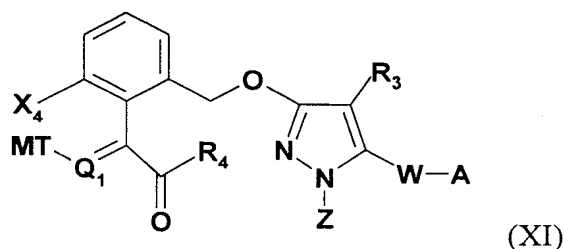
Les réactifs de Wittig-Horner de formule (X)A et les réactifs de Wittig de formule (X)B peuvent être obtenus suivant des procédés connus en soi.

#### Méthode D :

25

Les composés de formule générale (I) pour lesquels  $G$  est le groupe  $G1$  ou  $G2$ ,  $Q_1$  étant l'atome d'azote ou le groupe  $CH$ ,  $Q_2$  étant l'atome d'oxygène,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I) et  $R_5$  est un groupe haloalkyle inférieur, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (XI) :

30



dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux,  $Q_1$  étant l'atome d'azote ou le groupe CH,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W,  $R_3$ , A et  $X_4$  ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I),

- 5        avec un composé halogéné de formule  $CH_q(Hal)_{4-q}$  où  $q = 1$  ou  $2$  et Hal désigne les atomes d'halogènes identiques ou différents entre eux et dont l'un d'entre eux au moins est l'atome de chlore ou de brome,

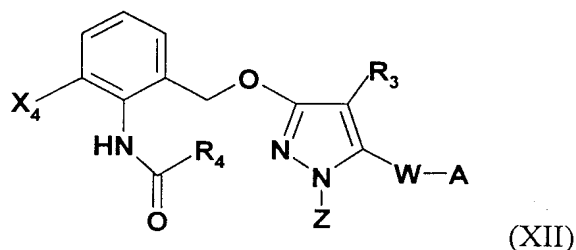
10        dans un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylproylène urée, ou bien le diméthylsulfoxyde en présence ou non d'une quantité catalytique d'ion iodure, à une température comprise entre  $-20^{\circ}C$  et  $250^{\circ}C$  de préférence  $25^{\circ}C$  à  $150^{\circ}C$  ou au reflux du solvant. Cette réaction est notamment décrite dans les brevets DE-4424788 et WO 96/06072.

- 15        Les composés de formule (XI) dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux,  $Q_1$  étant l'atome d'azote,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W,  $R_3$ , A et  $X_4$  ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être facilement obtenu à partir des composés de formule (IX), dans laquelle  $R_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), par action  
20        de l'hydroxylamine et d'une base selon J. March, ibid. pages 906-907.

25        Les composés de formule (XI) dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux,  $Q_1$  étant le groupe CH,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W,  $R_3$ , A et  $X_4$  ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I) peuvent être notamment préparés d'une manière similaire au brevet EP 176826.

#### Méthode E :

- 30        Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe G4 dans lequel  $n = 1$ ,  $Q_2$  étant l'atome d'oxygène,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), peuvent être obtenus par réaction entre un composé de formule (XII) :



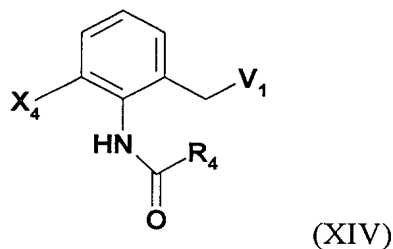
dans laquelle  $R_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), avec un réactif de formule (XIII) :



dans laquelle  $V_1$  est un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome),  $R_5$  ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),

par action d'un ou plusieurs équivalents de base comme les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, les carbonates et les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, éventuellement en présence d'un catalyseur de transfert de phase tel qu'un ammonium quaternaire, dans un solvant aprotique comme les éthers de préférence le diéthyléther ou le tétrahydrofurane à une température de  $-78^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$  de préférence comprise entre  $-20$  et  $25^\circ\text{C}$ .

Les composés de formule générale (XII), dans laquelle  $R_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être obtenus par réaction d'un composé de formule générale (XIV) :



dans laquelle  $R_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino,  $X_4$  ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I),  $V_1$  représente un groupement partant, par exemple un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhylsulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate),

avec un composé de formule (III) défini ci-dessus, Z, W, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, et A ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I).

Les conditions générales de condensation entre le composé de formule (XIV) et composé de formule (III) sont similaires ou identiques aux conditions de condensation entre le composé de formule (II) et composé de formule (III) décrites dans la méthode A.

Les composés de formule générale (XIV) peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans le brevet EP 498396.

#### Méthode F :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels G est le groupe G1 à G7 et R<sub>4</sub> est le groupe alkylamino ou dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule générale (I) pour lequel G est le groupe G1 à G7 et R<sub>4</sub> est le groupe alkoxy ou alkylthio, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I),

avec une alkylamine ou dialkylamine de préférence la méthylamine, dans un solvant alcoolique comme le méthanol, l'éthanol, le propanol ou l'isopropanol, à une température de -50°C à 100°C ou au point d'ébullition du solvant choisi. Il est généralement avantageux d'utiliser un excès de 1 à 5 équivalents de préférence 1,1 à 2 équivalents d'alkyl- ou dialkyl-amine par rapport au composé de formule générale (I) pour lequel G est le groupe G1 à G7 et R<sub>4</sub> est le groupe alkoxy ou alkylthio, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I).

#### Méthode G :

Les composés de formule générale (I) pour lesquels W est le groupe sulfoxyde (SO) ou sulfone (SO<sub>2</sub>) et G étant l'un des groupes G1, G3, G4, G6 à G9, Q<sub>2</sub> et Q<sub>3</sub> étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées pour la formule (I), peuvent être obtenus par oxydation des composés de formule générale (I) pour lesquels W est l'atome de soufre, G étant l'un des groupes G1, G3, G4, G6 à G9, Q<sub>2</sub> et Q<sub>3</sub> étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée pour la formule (I), au moyen d'un équivalent ou plus d'un agent d'oxydation comme les peroxydes organiques de préférence l'acide peracétique, l'acide 3-chloroperbenzoïque, les peroxydes minéraux, les hydroperoxydes comme le peroxyde d'hydrogène, les oxychlorures minéraux ou l'oxygène, en présence ou non d'un

catalyseur dans un solvant inerte selon la méthode décrite dans J. March *ibid.*, pages 1201-1203.

**Méthode H :**

Les composés de formule générale (I) dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9 et Z n'étant pas l'atome d'hydrogène, les autres substituants ayant la définition déjà indiquée, peuvent être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (I) dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9 et Z étant l'atome d'hydrogène, les autres substituants ayant la définition déjà indiquée,

avec un composé de formule (XV) :



dans laquelle  $V_1$  représente un groupement partant, par exemple un atome d'halogène (de préférence chlore ou brome), un groupe alkylsulfonate ou haloalkylsulfonate (de préférence méthylsulfonate ou trifluorométhylsulfonate), arylsulfonate (de préférence 4-méthylphénylsulfonate),

par action d'un ou plusieurs équivalents de base comme les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, les carbonates et les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, éventuellement en présence d'un catalyseur de transfert de phase tel qu'un ammonium quaternaire, dans un solvant aprotique comme les éthers de préférence le diéthyléther ou le tétrahydrofurane ou un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylpropylène urée ou bien le diméthylsulfoxyde, à une température de -78°C à 150°C de préférence comprise entre -20 et 50°C.

La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (I) dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9 et Z étant l'atome d'hydrogène, les autres substituants ayant la définition déjà indiquée, et de formule (XV). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (I)/(XV) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

**Méthode I :** (Dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) et analogues de formule (VII))

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) peuvent être préparés suivant de très nombreuses méthodes connues en soi.



On citera à titre d'exemples, non limitatifs et non exhaustifs, différents brevets décrivant les procédés de préparation des dérivés d'halogénures de benzyles de formule (II) :

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G1 ou G2 de stéréochimie (E) ou (Z), peuvent être préparés selon les descriptions des brevets EP 426460, EP 398692, EP 617014, EP 585751, EP 487409, EP 535928, DE 4305502.

Les dérivés d'halogénures de benzyles de formule (II) et analogues (VII), où G est le groupe G1 ou G2 de stéréochimie (E) ou (Z) et Q<sub>2</sub> et R<sub>4</sub> forment ensemble un cycle de 5 à 7 atomes contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, sont connus selon le brevet WO-9504728,

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G3 de stéréochimie (E) ou (Z), sont connus selon le brevet WO 96/16943.

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G4, G5 ou G6, sont connus selon les brevets EP 498396, EP 619301, WO 93/15046.

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G7, sont connus selon les brevets WO 95/27693, WO 96/07633.

Les dérivés d'halogénures de benzyle de formule (II) où G est le groupe G8 ou G9, sont connus selon le brevet WO 9514009.

L'invention concerne également des compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active de formule (I).

Les compositions fongicides selon l'invention comprennent, outre la matière active de formule (I), les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la plante ou semence à traiter au moyen d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation ou de poudrage, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

Ces compositions fongicides selon l'invention peuvent contenir aussi toute sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc... Plus généralement les matières actives peuvent être combinés à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc...) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir la matière active dans de très larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensioactif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids. Sauf indication contraire les pourcentages donnés dans cette description sont des pourcentages pondéraux.

Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour poudrage (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

Les compositions fongicides selon l'invention peuvent encore être utilisées sous forme de poudres pour poudrage; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser des compositions comprenant

20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par poudrage.

Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les émulsions, les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser).

Les suspensions concentrées, applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

20

**Exemple SC 1 :**

- matière active	500 g
- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
- polycarboxylate de sodium	20 g
- éthylène glycol	50 g
- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
- polysaccharide	1,5 g
- eau	316,5 g

30

Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 % d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

35

Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont  
5    avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application par exemple sur les feuilles des végétaux ou sur les semences.

A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

10

**Exemple PM 1**

- matière active 50%
- alcool gras éthoxylé (agent mouillant) 2,5%
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant) 5%
- 15    - craie (support inerte) 42,5%

**Exemple PM 2 :**

- matière active 10%
- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde  
20    d'éthylène (agent mouillant) 0,75%
- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant) 12%
- carbonate de calcium (charge inerte) q.s.p. 100%

**Exemple PM 3 :**

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions suivantes :

- matière active 75%
- agent mouillant 1,5%
- 30    - agent dispersant 8%
- carbonate de calcium (charge inerte) q.s.p. 100%

**Exemple PM 4 :**

- matière active 90%
- 35    - alcool gras éthoxylé (agent mouillant) 4%
- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant) 6%

**Exemple PM 5 :**

	- matière active	50%
	- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques	
	(agent mouillant)	2,5%
5	- lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
	- argile kaolinique (support inerte)	42,5%

Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la forme de granulés dispersables dans l'eau qui sont également compris dans le cadre de l'invention.

Ces granulés dispersables, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre environ 1 % et 98 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'un support solide et éventuellement d'adjuvants tensioactifs conférant au granulé des propriétés de dispersabilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types distincts selon que le support retenu est soluble ou non dans l'eau. Lorsque le support est hydrosoluble, il peut être minéral ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'un support insoluble, celui-ci est de préférence minéral, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Il est alors avantageusement accompagné d'agents tensioactifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux.

Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit

fluide, atomiseur, extrusion, etc...). On termine généralement par un concassage suivi d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant la matière active.

5 De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

**Exemple GD1 : Granulés dispersables**

10 Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

15

**Exemple GD2 : Granulés dispersables**

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

- matière active	75%
- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium)	2%
20 - agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)	8%
- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)	15%

Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

25 Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

30 Les composés de l'invention peuvent aussi être mélangés avec un ou plusieurs insecticides, fongicides, bactéricides, nématicides, acaricides attractants ou phéromones ou autres composés à activité biologique. Les mélanges ainsi obtenus ont une activité à spectre élargi. Les mélanges avec d'autres fongicides sont particulièrement avantageux, notamment les mélanges avec le bénomyl, le carbendazim, le thiuram, la dodine, la doguadine, le chloroneb, le manèbe, le mancozèbe, le bénomyl, le cymoxanil, la fenpropidine, le dodémorphe, le dimétomorphe, le fenpropimorph, le tridémorphe, le triadimefon, le flusulfamide, le flutriafol, le captane, le captafol, le folpel, le thiophanate, le thiabendazole, le fluazinam, le métiram, le métiram-zinc, le zinèbe, le

35

ziram, le pencycuron, le flutolanil, la guazatine, le fosétyl-Al, le fludioxonil, le mépanipyrin, le chlorothalonil, le dichloran, le métalaxyl, l'iprodione, la fénamidone, la procymidone, la famoxadone, le fenhexamide, le méfénoxam, le propamocarb, l'hydrochlorure de propamocarbe, l'iprovalicarb et les dérivés de la valinamide, le  
5 quinoxifen, le pyroquilon, le pyroxyfur, l'oxadixyl, le pyriméthanyl, la vinchlozoline, l'époxyconazole, le tébuconazole, le bromuconazole, le cyproconazole, le triticonazole, le tétraconazole, le difenconazole, le fenbuconazole, l'hexaconazole, le diniconazole, le metconazole, le penconazole, le propiconazole, le flusilazole, le prochloraz, le fénarimol, le triadiménol, le furalaxyl, les dérivés du cuivre comme l'hydroxyde,  
10 l'oxychlorure le sulfate et la bouillie bordelaise, le probénazole, les dérivés de strobilurine, tels que l'azoxystrobine, le krésoxym-méthyl et la trifloxystrobine.

Les compositions selon l'invention sont utiles pour traiter les maladies phytopathogènes des cultures et notamment du riz, des céréales, des arbres fruitiers, de  
15 la vigne, des cultures maraîchères, de la betterave, du coton, des bananes et du café.

Les compositions selon l'invention sont également utiles pour traiter les semences de céréales (blé, seigle, triticales et orge notamment), de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers (notamment de résineux).

20 On notera à ce propos que dans le jargon de l'homme de métier, le terme traitement de semences se rapporte en fait au traitement des graines. Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. On pourra citer par exemple le pelliculage ou l'enrobage.

25

L'invention a pour autre objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les semences des végétaux ou sur les feuilles de végétaux ou sur les sols où l'on fait ou où l'on souhaite faire pousser les végétaux, une quantité efficace  
30 (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'au moins une matière active de formule (I) ou une composition fongicide contenant une matière active de formule (I), de préférence sous forme d'une composition fongicide selon l'invention.

Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la destruction des  
35 champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme notable de phytotoxicité. Une telle quantité est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de

culture, les conditions climatiques, et les composés compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminée par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme du métier.

L'invention concerne enfin une méthode de protection à titre préventif ou curatif  
5 des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisée en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non phytotoxique d'une composition selon l'invention.

Parmi les produits de multiplications des végétaux concernés, on peut citer notamment les semences ou graines, et les tubercules.

10 On préfère mettre en oeuvre la méthode selon l'invention dans le cas des semences.

Comme cela a été indiqué précédemment, les modalités de recouvrement des produits de multiplication des végétaux, notamment des semences, sont bien connues dans l'art et font appel en particulier aux techniques de pelliculage ou d'enrobage.

15 Les produits et compositions selon l'invention peuvent aussi s'appliquer en application foliaire sur les cultures végétales.

Parmi les végétaux visés par la méthode selon l'invention, on peut citer :

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*), les caries (*Tilletia caries*,  
20 *Tilletia controversa* ou *Tilletia indica*), la septoriose (*Septoria nodorum*) ;

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), le piétin-échaudage (*Gaeumannomyces graminis*), la fusariose du pied (*F. culmorum*, *F. graminearum*), le rhizoctone (*Rhizoctonia cerealis*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma speciei tritici*), les rouilles (*Puccinia striiformis* et *Puccinia recondita*) et les septorioses  
25 (*Septoria tritici* et *Septoria nodorum*) ;

- le blé et l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies bactériennes et virales, par exemple la jaunisse nanisante de l'orge.

- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences :  
30 les helminthosporioses (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), le charbon nu (*Ustilago nuda*) et les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*),

- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), les  
35 helminthosporioses (*Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma speciei hordei*), la rouille naine (*Puccinia hordei*) et la rhynchosporiose (*Rhynchosporium secalis*) ;



- la pomme de terre, en ce qui concerne la lutte contre les maladies du tubercule (notamment *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*, *Fusarium solani*) et certaines viroses (virus Y);

5 - le coton, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des jeunes plantes issues des semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*), la pourriture noire des racines (*Thielaviopsis basicola*);

- le pois, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : l'anthracnose (*Ascochyta pisi*, *Mycosphaerella pinodes*), la fusariose (*Fusarium oxysporum*), la pourriture grise (*Botrytis cinerea*);

10 - le colza, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : *Phoma lingam* et *Alternaria brassicae*;

- le maïs, en ce qui concerne la lutte contre les maladies des semences : (*Rhizopus* sp., *Penicillium* sp., *Trichoderma* sp., *Aspergillus* sp. et *Gibberella fujikuroi*);

15 - le lin, en ce qui concerne la lutte contre la maladie des semences : *Alternaria linicola*;

- les arbres forestiers, en ce qui concerne la lutte contre les fontes de semis (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*).

Le blé et l'orge sont les végétaux préférés pour la mise en oeuvre de la méthode selon l'invention.

20

La dose de composition appliquée est, en général, de façon avantageuse telle que la dose de matière active est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

25

Dans le cas des traitements de végétaux, des doses de 10 à 800 g / ha, de préférence 50 à 300 g / ha sont généralement appliqués en traitement foliaire.

Les exemples suivants illustrent la présente invention :

#### **Exemple 1 :**

30

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]-phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

#### ***Etape 1 :***

35

Préparation de [(méthylsulfonyl)(méthylthio)méthylène]propanedioate de diméthyle

17,7 g de [bis(méthylthio)méthylène]propanedioate de diméthyle sont dissous dans 150 ml de chloroforme. Le milieu est refroidi à 0 °C et 37 g d'acide

3-chloroperbenzoïque à 70% en peracide, sont ajoutés par portions. Le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à 0°C puis versé sur 150 ml de soude normale et 150 ml d'eau. La phase chloroformique est décantée et la phase aqueuse réextraite deux fois au chloroforme. L'ensemble des phases chloroformiques est lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 8,62 g d'une huile jaune. Une chromatographie sur silice permet d'obtenir 4,6 g du composé attendu sous forme d'un solide crème. F = 65°C (on désigne par cette expression le point de fusion).

***Etape 2 :***

10 Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole

3,66 g du composé précédent sont dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane. Le milieu est refroidi à 0 °C et sont ajoutés successivement, 1,28 g de phénol puis 1,52 g de tertibutylate de potassium. Le milieu réactionnel de couleur orange est agité à 20°C pendant 2 heures. Après un nouveau refroidissement à 0°C du milieu réactionnel, 0,62 g de méthylhydrazine est ajouté. Après 15 heures d'agitation à température ambiante, le milieu est versé sur 25 ml d'acide chlorhydrique normal et 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 3 g d'une huile brune qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,7 d'un solide jaune. Une recristallisation dans le méthanol du solide impur donne 0,45 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 156°C.

***Etape 3 :***

25 Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]-phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

0,57 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissous dans 20 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 0,5 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 0,55 g de carbonate de potassium dans 20 ml de diméthylformamide sec. Après 21 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 1 g d'une huile incolore qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,57 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 108 °C.

**Exemple 2 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

**Etape 1 :**

Préparation de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole

2,0 g de 3-hydroxy-1-méthyl-4-méthoxycarbonyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 1, sont mis en suspension dans 110 ml d'une solution à 30 % en acide bromhydrique dans l'acide acétique. le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 15 heures. Après refroidissement, le milieu est progressivement versé sur une solution saturée en bicarbonate de sodium. Le pH de la phase aqueuse est ramené à 7 et la phase aqueuse est réextraite à l'acétate d'éthyle. La phase organique est séchée puis concentrée pour laisser 1,27 g d'un solide beige. Le solide est recristallisé dans 15 ml d'éther diisopropylique et 1 ml de méthanol, pour donner 0,78 g du composé attendu sous forme d'un solide beige. F = 80°C.

**Etape 2 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

0,46 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissous dans 10 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 0,3 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénoxy-1*H*-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 0,44 g de carbonate de potassium dans 10 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 0,71 g d'une huile incolore qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,40 g du composé attendu sous forme d'une huile incolore.  $n_D = 1,5679$  (21°C) (on désigne par ces expressions l'indice de réfraction à 21°C en utilisant comme lumière la raie D du sodium).

**Exemple 3 :**

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1*H*-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl] acétate de méthyle

**Etape 1 :**

Préparation de [bis(méthylsulfinyl)méthylène]propanedioate de diméthyle

41 g de [bis(méthylthio)méthylène]propanedioate de diméthyle sont mis en suspension dans 1 litre de méthanol. À 0°C, sont ajoutés en 2 heures, en maintenant cette température, 107 g d'Oxone à 45 % en persulfate de potassium en solution dans 1 litre d'eau. Le milieu réactionnel est alors agité pendant 5 heures à température ambiante. Après addition de 50 ml d'une solution aqueuse à 37 % de bisulfite de sodium, le milieu est versé sur 2,5 litres de saumure et est réextrait six fois par 500 ml d'acétate d'éthyle. L'ensemble des phases organiques est lavé à la saumure, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 46,7 g d'un solide jaune. Le solide est recristallisé dans 400 ml d'un mélange 1/2 d'éther diisopropylique/chloroforme pour donner 18,8 g du composé attendu sous forme d'un solide jaune. F = 163°C.

**Etape 2 :**

Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole

1,9 g du composé précédent sont dissous dans 20 ml de tétrahydrofurane. Le milieu est refroidi à 0 °C et sont ajoutés successivement, 0,77 g de thiophénol puis 0,96 g de carbonate de potassium. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est à nouveau refroidi à 0 °C et 0,32 g de méthylhydrazine est ajouté. Après 17 heures d'agitation à température ambiante, le milieu est versé sur 20 ml d'acide chlorhydrique normal et 100 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 1,73 g d'une poudre blanche qui est recristallisée dans 30 ml de méthanol pour donner 1,0 g d'un solide blanc duveteux. F = 160°C.

**Etape 3 :**

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl] acétate de méthyle

1,62 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl]acétate de méthyle sont ajoutés à 1,5 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,57 g de carbonate de potassium dans 40 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 2 g d'un brut qui est chromatographié sur silice pour donner 1,59 g de cristaux. Ces

cristaux sont recristallisés dans un mélange de 20 ml d'acétate d'éthyle et 20 ml d'éther diisopropylique pour donner 1,17 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 110°C.

5        **Exemple 4 :**

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

***Etape 1 :***

10       Préparation de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole

10,57 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3, sont mis en suspension dans 40 ml de N-méthylpyrrolidone. 1,7 g de chlorure de lithium et 0,72 g d'eau sont ajoutés et le milieu réactionnel porté à 170 °C pendant 90 minutes. Après refroidissement, le milieu  
15 réactionnel est versé sur 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée puis concentrée pour laisser 6,4 g d'un solide marron clair. Le solide est recristallisé dans 85 ml de méthanol, pour donner 2,25 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 178-180°C.

20       ***Étape 2 :***

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

1,51 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl] acétate de méthyle sont ajoutés à 1,1 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu comme ci-  
25 dessus et 1,46 g de carbonate de potassium dans 40 ml de diméthylformamide sec. Après 18 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 1,92 g d'un brut qui est chromatographiée sur silice pour donner 1,14 g d'une huile. Cette huile est précipitée par  
30 trituration avec 10 ml d'éther diisopropylique et donne 0,9 g du composé attendu sous forme d'un solide crème. F = 72°C.

**Exemple 5 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle  
35

**Étape 1 :**

Préparation de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazole

3,8 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole  
5 obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3, sont dissous dans 25 ml de chloroforme. Le milieu est refroidi à 0 °C et 7,4 g d'acide 3-chloroperbenzoïque à 70 % en peracide, sont ajoutés par portions. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 jours à température ambiante puis le solide en suspension est filtré et le filtrat est versé sur 150 ml de saumure et 30 ml de soude normale. La phase chloroformique est décantée et la phase aqueuse réextraite  
10 deux fois au chloroforme. L'ensemble des phases chloroformiques est lavé à l'eau, séché sur sulfate de magnésium puis concentré pour donner 2,74 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc cotonneux. F = 160°C.

**Étape 2 :**

15 Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

1,0 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle dissout dans 20 ml de diméthylformamide sec est ajouté à 1,03 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylsulfonyl-1H-pyrazole obtenus comme ci-dessus et  
20 0,97 g de carbonate de potassium dans 20 ml de diméthylformamide sec. Après 12 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation suivie d'une chromatographie sur silice, laisse 1,05 g du composé attendu sous forme d'une huile incolore qui cristallise  
25 progressivement. F = 105 °C.

**Exemple 6 :**

Préparation de 2,4-dihydro-5-méthoxy-2-méthyl-4-[2-[(4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3H-1,2,4-triazol-3-one

30

2,34 g de 4-[2-(bromométhyl)phényl]-2,4-dihydro-5-méthoxy-2-méthyl-3H-1,2,4-triazol-3-one dissous dans 30 ml de diméthylformamide sec sont ajoutés à 1,45 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu selon l'étape 2 de l'exemple 3 et 1,57 g de carbonate de potassium dans 30 ml de diméthylformamide  
35 sec. Après 17 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 2,9 g d'une huile

qui est chromatographiée sur silice pour donner 1,41 g du composé attendu sous forme d'une huile.  $n_D = 1,5870$  (25°C).

- 5 Les exemples suivants pour lesquels G est le groupe G1, Q<sub>2</sub> est l'atome d'oxygène, R<sub>5</sub> est le groupe méthyle et X<sub>4</sub> est l'atome d'hydrogène, la double liaison étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique aux exemples 1 à 5, et illustrent la présente invention :

Exemple	Q <sub>1</sub>	R <sub>4</sub>	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
7	CH	OMe	Me	COOMe	S	phényl	118
8	CH	OMe	Me	H	S	phényl	104
9	CH	OMe	Me	COOMe	S(O)	phényl	60
10	CH	OMe	Me	COOMe	S	2-chloro- phényl	132
11	CH	OMe	Me	COOMe	S	3-chloro- phényl	139
12	N	OMe	Me	COOMe	O	phényl	150
13	N	OMe	Me	H	O	phényl	1,5640 (21°C)
14	N	OMe	Me	COOMe	S(O) <sub>2</sub>	phényl	128
15	N	OMe	Me	COOMe	S	2-chloro- phényl	120
16	N	NHMe	Me	COOMe	O	phényl	130
17	N	NHMe	Me	H	O	phényl	140
18	N	NHMe	Me	COOMe	S	phényl	1,5828 (23 °C)
19	N	NHMe	Me	H	S	phényl	84
20	N	NHMe	Me	COOMe	S(O) <sub>2</sub>	phényl	1,5642 (22 °C)
21	N	NHMe	Me	COOMe	S	2-chloro- phényl	50
22	CH	OMe	Me	COOMe	S	2-pyridyl	1,5790 (26 °C)
23	N	OMe	Me	COOMe	S	2-pyridyl	125
24	N	NHMe	Me	COOMe	S	2-pyridyl	60

**Exemple 25 :**

Préparation de 2-[[[4-bromo-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)oxy]méthyl]phényl(méthoxy)carbamate de méthyle

**Etape 1 :**

Préparation de 4-bromo-3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole

2,44 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole préparé comme dans l'étape 2 de l'exemple 4, sont mis en suspension dans 50 ml de chloroforme. A cette suspension refroidie à 0 °C, est ajouté goutte à goutte 0,6 ml de brome en solution dans 20 ml de chloroforme. Après 2 heures d'agitation, l'excès d'oxydant est détruit par ajout de 20 ml d'une solution à 37 % d'hydrogénosulfite de sodium. La phase organique est décantée, lavée par une solution d'hydrogencarbonate de sodium puis à l'eau et est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation du solvant laisse 3,1 g du composé sous forme d'un solide blanc. F = 202 °C.

**Etape 2 :**

Préparation de 2-[[[4-bromo-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)oxy]méthyl]phényl(méthoxy)carbamate de méthyle

A 0,55 g de 2-(bromométhyl)phényl(méthoxy)carbamate de méthyle dissout dans 10 ml de diméthylformamide sec sont ajoutés 0,57 g de 4-bromo-3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 0,30 g de carbonate de potassium. Après 5 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 50 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 0,93 g du composé attendu sous forme d'un solide jaune qui est recristallisé dans un mélange de chloroforme et d'éther diisopropylique pour donner 0,56 g d'un solide blanc. F = 132 °C.

**Exemple 26 :**

Préparation de 2-[[[4-chloro-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)oxy]méthyl]phényl(méthoxy)carbamate de méthyle

**Etape 1 :**

Préparation de 4-chloro-3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole

4,74 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole préparé comme dans l'étape 2 de l'exemple 4, sont mis en suspension dans 25 ml de chloroforme. A cette suspension refroidie à 0 °C, sont ajoutés goutte à goutte 1,86 ml de chlorure de sulfuryle. Après une forte exothermie initiale, le milieu est agité pendant 4 heures à



température ambiante. Le milieu est versé sur 50 g d'eau glacée. La phase aqueuse est réextraite trois fois au dichlorométhane et la phase organique est lavée avec une solution de bisulfite de sodium puis séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 5,21 g d'un solide marron qui est recristallisé dans 150 ml d'éthanol pour donner 3,7 g du composé attendu sous forme d'un solide beige. F = 203 °C.

**Etape 2 :**

Préparation de 2-[[[4-chloro-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)oxy]méthyl]phényl(méthoxy)carbamate de méthyle

D'une manière identique à l'étape 2 de l'exemple 25, la condensation de 0,84 g de 4-chloro-3-hydroxy-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole préparé comme ci-dessus avec 1,06 g de 2-(bromométhyl)phényl(méthoxy)carbamate de méthyle fournit 1,37 g d'une huile orange qui cristallise progressivement. Une recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther diisopropylique donne 0,81 g du composé attendu sous forme d'un solide beige. F = 120 °C.

**Exemple 27 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthylcarbamoyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]-phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

**Etape 1 :**

Préparation de 3-hydroxy-4-méthylcarbamoyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole  
10,57 g de 3-hydroxy-4-méthoxycarbonyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole préparé comme dans l'étape 2 de l'exemple 3 sont dissous dans 40 ml de méthanol. 80 ml d'une solution aqueuse à 40 % de méthylamine sont ajoutés par portions au milieu réactionnel porté à reflux. Après 3 jours de reflux, le méthanol est évaporé et le pH du résidu est amené à pH = 5 par ajout d'acide chlorhydrique 1N. Le précité est réextrait trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 9,3 g d'un solide légèrement rose qui est recristallisé dans 50 ml d'éthanol pour donner 2,8 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 148 °C.

**Etape 2 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(4-méthylcarbamoyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]-phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

D'une manière identique à l'étape 3 de l'exemple 1, la condensation de 1 g de 3-hydroxy-4-méthylcarbamoyl-1-méthyl-5-phénylthio-1H-pyrazole préparé comme ci-

dessus avec 1,19 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle fournit 1,28 g d'une huile jaune qui cristallise progressivement. Une trituration à l'éther diéthylique donne 1,14 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 144 °C.

- 5 Les exemples suivants pour lesquels G est le groupe G1, Q<sub>2</sub> est l'atome d'oxygène, R<sub>5</sub> est le groupe méthyle et X<sub>4</sub> est l'atome d'hydrogène, la double liaison étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique aux exemples 25 à 27, et illustrent la présente invention :

Exemple	Q <sub>1</sub>	R <sub>4</sub>	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
28	CH	OMe	Me	Br	S	phényl	108
29	N	OMe	Me	Br	S	phényl	110
30	N	NHMe	Me	Br	S	phényl	1,5920 (25 °C)
31	CH	OMe	Me	Cl	S	phényl	124
32	N	OMe	Me	Cl	S	phényl	84
33	N	NHMe	Me	Cl	S	phényl	122
34	N	OMe	Me	CONHMe	S	phényl	121
35	N	NHMe	Me	CONHMe	S	phényl	1,5731 (24 °C)

10

#### **Exemple 36 :**

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(5-benzyl-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

15

#### **Etape 1 :**

Préparation de 5-benzyl-3-hydroxy-1H-pyrazole

5 g de 3-oxo-4-phényl-butanoate de méthyle préparé selon Org. Synt., (1985), 63, 198 sont dissous dans 10 ml d'éthanol. A température ambiante, 1,4 ml d'hydrate d'hydrazine sont ajoutés goutte à goutte. Après une exothermie initiale, le milieu est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le précipité est filtré, lavé à l'éthanol et séché pour donner 3,86 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc. F = 204 °C.

20

#### **Etape 2 :**

Préparation de 5-benzyl-3-hydroxy-1-méthyl-1H-pyrazole

2,8 g de 5-benzyl-3-hydroxy-1H-pyrazole préparés comme ci-dessus, sont ajoutés à 1,0 g de pastilles de potasse à 85 % dissout dans 60 ml de méthanol. Le milieu

25

réactionnel est agité pendant 1 heure à température ambiante. 2,1 g d'iodure de méthyle sont ensuite ajoutés progressivement et le milieu est porté au reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, le méthanol est évaporé et le résidu repris par 50 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse une huile qui est chromatographiée sur silice pour donner 0,5 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc.  $F = 138^{\circ}\text{C}$ .

***Etape 3 :***

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(5-benzyl-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

1,20 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-(bromométhyl)phényl] acétate de méthyle sont ajoutés à 0,8 g de 5-benzyl-3-hydroxy-1-méthyl-1H-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,16 g de carbonate de potassium dans 50 ml de diméthylformamide sec. Après 3 heures de réaction à  $60^{\circ}\text{C}$ , le mélange est versé dans 300 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation et chromatographie sur silice du brut, donne 0,5 g du composé attendu sous forme d'une huile jaune.  $n_D = 1,5735$  ( $24^{\circ}\text{C}$ ).

**Exemple 37 :**

Préparation de (E)-2-[2-[(1-méthyl-5-phényl-1H-pyrazol-3-yl)-oxyméthyl]phényl]-3-méthoxyacrylate de méthyle

24,6 g de (E)-2-(2-bromométhylphényl)-3-méthoxyacrylate de méthyle sont dissous dans 300 ml de diméthylformamide sec. Successivement, 15 g de 3-hydroxy-1-méthyl-5-phényl-1H-pyrazole préparé selon Chem. Ber., (1978), 111, 796, et 23,7 g de carbonate de potassium sont ajoutés et le milieu est porté à  $60^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures. Après refroidissement, le mélange est versé dans 1000 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation laisse 35 g d'une huile jaune qui est chromatographiée sur silice pour donner 13,0 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc.  $F = 117^{\circ}\text{C}$ .

Les exemples suivants pour lesquels  $X_4$  est l'atome d'hydrogène et les groupes G1 et G3 étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique aux exemples 36 et 37, et illustrent la présente invention :

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
38	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	phényl	90
39	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =NHMe	Me	H	liaison simple	phényl	1,5650 (18 °C)
40	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	phényl	1,5770 (24 °C)
41	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	phényl	1,5680 (23 °C)
42	G7 Q <sub>2</sub> =O; Y=O R <sub>8</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	phényl	1,5720 (25 °C)
43	G8 Q <sub>3</sub> =O; Q <sub>4</sub> =N R <sub>9</sub> =Me; R <sub>10</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	phényl	1,5840 (25 °C)
44	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	phényl	88
45	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Br	liaison simple	phényl	86
46	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3,4,5-triméthoxy phényl	1,5710 (23 °C)
47	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	1,4-benzo dioxan-6-yl	1,5850 (23 °C)
48	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3-chloro phényl	1,5750 (23 °C)

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
49	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3-nitro phényl	79,5
50	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	4-chloro phényl	1,5845 (24 °C)
51	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2-chloro-3,4,5- triméthoxy phényl	55
52	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3,4,5-triméthoxy phényl	50
53	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2,4-diméthyl phényl	1,5580 (24 °C)
54	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3-trifluoro méthyl phényl	1,5400 (25 °C)
55	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3-trifluoro méthyl phényl	110
56	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3,4-diméthoxy phényl	1,5740 (25 °C)
57	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-méthoxy phényl	1,5710 (25 °C)
58	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	4-méthoxy phényl	1,5770 (20 °C)
59	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	phényl	90

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
60	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	4-nitro phényl	118
61	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5655 (22 °C)
62	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2,5-diméthoxy phényl	1,5690 (22 °C)
63	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2,4-diméthoxy phényl	1,5730 (22 °C)
64	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2-chloro-3,4- diméthoxy phényl	55
65	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	4-trifluoro méthyl phényl	112
66	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3-nitro phényl	104
67	G8 Q <sub>3</sub> =O; Q <sub>4</sub> =N R <sub>9</sub> =Me; R <sub>10</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	phényl	141
68	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	phényl	88
69	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3-chloro-4- méthoxy phényl	1,5860 (25 °C)
70	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	4-fluoro phényl	1,5622 (25 °C)

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
71	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3,4-diméthoxy phényl	52
72	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2-méthoxy phényl	50
73	G1 Q <sub>1</sub> =CH; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	phényl	49
74	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	4-méthoxy phényl	1,5798 (25 °C)
75	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3-méthoxy phényl	1,5740 (23 °C)
76	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro-3,4- diméthoxy phényl	1,5690 (25 °C)
77	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5665 (25 °C)
78	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	4-nitro phényl	50
79	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	1,3-benzo dioxol-5-yl	48
80	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2,5-diméthoxy phényl	49
81	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	4-chloro phényl	1,5792 (26 °C)

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
82	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2,4-diméthyl phényl	1,5665 (26 °C)
83	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2,4-diméthoxy phényl	45
84	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-trifluoro méthyl phényl	1,5385 (25 °C)
85	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro phényl	1,5740 (22 °C)
86	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-cyano phényl	1,5750 (24 °C)
87	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	2-cyano phényl	40
88	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	4-cyano phényl	115,5
89	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	3-cyano phényl	1,5635 (22 °C)
90	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3-chloro-4- méthoxy phényl	45
91	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	4-fluoro phényl	45
92	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3-cyano phényl	54



Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
93	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =NHMe	Me	Cl	liaison simple	3-cyano phényl	180
94	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	3-méthoxy phényl	1,5712 (24 °C)
95	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	4-cyano phényl	45
96	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	liaison simple	4-chloro phényl	45
97	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5710 (22 °C)
98	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5150 (22 °C)
99	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-cyano phényl	1,5840 (24 °C)
100	G1 Q <sub>1</sub> =CH; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-cyano phényl	1,5810 (24 °C)
101	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =NHMe	Me	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5842 (24 °C)
102	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro phényl	1,5561 (23 °C)
103	G1 Q <sub>1</sub> =CH; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5790 (26 °C)

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
104	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Et; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	phényl	1,5730 (25 °C)
105	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro-6-fluoro phényl	1,5630 (25 °C)
106	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5710 (25 °C)
107	G8 Q <sub>3</sub> =O; Q <sub>4</sub> =N R <sub>9</sub> =Me; R <sub>10</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro phényl	55
108	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro phényl	1,5810 (24 °C)
109	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-chloro phényl	1,5780 (24 °C)
110	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	liaison simple	2-pyridyl	1,5890 (25 °C)
111	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Cl	CH <sub>2</sub>	phényl	109

**Exemple 112 :**

Préparation de méthoxy[2-[(5-(1-phényléthyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)oxyméthyl]phényl] carbamate de méthyle

5

**Etape 1 :**

Préparation de 3-hydroxy-5-(1-phényléthyl)-1*H*-pyrazole

10 g de 3-oxo-4-phényl-pentanoate de méthyle préparé selon Org. Synt., (1985), 63, 198 sont dissous dans 20 ml d'éthanol. A température ambiante, 2,6 ml d'hydrate d'hydrazine sont ajoutés goutte à goutte. Après une exothermie initiale, le milieu est agité pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu est concentré à sec et le résidu

10

est trituré à l'éther diisopropylique, filtré puis séché pour donner 8,0 g du composé attendu sous forme d'un solide blanc.  $F = 158^{\circ}\text{C}$ .

**Etape 2 :**

5 Préparation de méthoxy[2-[(5-(1-phényléthyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)oxyméthyl]phényl] carbamate de méthyle

2,9 g de [2-(bromométhyl)phényl](méthoxy)carbamate de méthyle sont ajoutés à 2,0 g de 3-hydroxy-5-(1-phényléthyl)-1*H*-pyrazole obtenu comme ci-dessus et 1,8 g de carbonate de potassium dans 30 ml de diméthylformamide sec. Après 3 heures de  
10 réaction à  $80^{\circ}\text{C}$ , le mélange est versé dans 200 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation et chromatographie sur silice du brut, donne 0,5 g du composé attendu sous forme d'un miel jaune.  $n_D = 1,5250$  ( $24^{\circ}\text{C}$ ).

15 **Exemple 113 :**

Préparation de méthoxy[2-[(1-méthyl-5-(1-phényléthyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)oxyméthyl] phényl]carbamate de méthyle

0,81 g de méthoxy[2-[(5-(1-phényléthyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)oxyméthyl]phényl]  
20 carbamate de méthyle préparé comme dans l'étape 2 de l'exemple 112 est dissout dans 10 ml de diméthylformamide sec. A température ambiante, 0,09 g d'hydru de sodium à 60 % dans l'huile est ajouté et le milieu est agité pendant 15 minutes puis 0,3 g d'iodure de méthyle est alors ajouté. Après 2 heures de réaction à température ambiante, le mélange est versé dans 50 ml d'eau. La phase aqueuse est réextraite trois fois à  
25 l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. L'évaporation et chromatographie sur silice du brut, donne 0,4 g du composé attendu sous forme d'un miel orangé.  $n_D = 1,5630$  ( $24^{\circ}\text{C}$ ).

30 Les exemples suivants pour lesquels  $X_4$  est l'atome d'hydrogène et les groupes G1 et G3 étant de stéréochimie (E), sont préparés d'une manière identique aux exemples 112 et 113, et illustrent la présente invention :

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
114	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	CH <sub>2</sub>	phényl	1,5710 (23 °C)
115	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	H	CH <sub>2</sub>	phényl	1,5685 (23 °C)
116	G1 Q <sub>1</sub> =CH; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	CH <sub>2</sub>	phényl	75
117	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	CH <sub>2</sub>	phényl	1,5730 (25 °C)
118	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Et	H	CH <sub>2</sub>	phényl	1,5677 (25 °C)
119	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	liaison simple	3,4,5- triméthoxy phényl	161
120	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	Me	liaison simple	phényl	133
121	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Me	liaison simple	phényl	99
122	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =NHMe	Me	Me	liaison simple	phényl	157
123	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	Me	liaison simple	phényl	1,5760 (26 °C)
124	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	nPr	Cl	liaison simple	phényl	1,5768 (24 °C)

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
125	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	benzyle	Cl	liaison simple	phényl	1,5893 (24 °C)
126	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Et	Cl	liaison simple	phényl	1,5724 (24 °C)
127	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	liaison simple	2-fluoro phényl	136
128	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	iPr	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5561 (23 °C)
129	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	liaison simple	2-fluoro phényl	115
130	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Et	H	liaison simple	phényl	1,5710
131	G8 Q <sub>3</sub> =O; Q <sub>4</sub> =N R <sub>9</sub> =Me; R <sub>10</sub> =OMe	iPr	H	liaison simple	2-fluoro phényl	1,5561 (23 °C)
132	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	OMe	liaison simple	phényl	122
133	G3 Q <sub>2</sub> =O; R <sub>6</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	OMe	liaison simple	phényl	1,5760 (26 °C)
134	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	Me	OMe	liaison simple	phényl	1,5680 (26 °C)
135	G4 Q <sub>2</sub> =O; n=0 R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	liaison simple	phényl	66,5

Exemple	Gn	Z	R <sub>3</sub>	W	A	F (°C) n <sub>D</sub> (T °C)
136	G1 Q <sub>1</sub> =N; Q <sub>2</sub> =O R <sub>5</sub> =Me; R <sub>4</sub> =OMe	H	H	liaison simple	2-chloro phényl	134
137	G8 Q <sub>3</sub> =O; Q <sub>4</sub> =N R <sub>9</sub> =Me; R <sub>10</sub> =OMe	H	H	liaison simple	2-chloro phényl	156

**Exemple 138 :**

Préparation de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(4-chloro-5-(chloro(phényl)méthyl)-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)oxyméthyl]phényl]acétate de méthyle

5

0,23 g de (E)-2-méthoxyimino-2-[2-[(5-benzyl-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)oxy méthyl]phényl]acétate de méthyle obtenu selon l'étape 3 de l'exemple 36, est dissout dans 3 ml d'acétonitrile anhydre. Après ajout de 0,087 mg de chlorure de sulfuryle, le milieu réactionnel est agité pendant 3 heures à température ambiante puis concentré à sec. La chromatographie sur silice du brut donne 0,018 g du composé attendu sous forme d'un miel jaune qui cristallise progressivement. F = 40 °C.

10

**Exemple 139 :**

Préparation de méthoxy[2-[(4-chloro-1-méthyl-5-(1-phénylviny)-1H-pyrazol-3-yl)oxyméthyl]phényl]carbamate de méthyle

15

0,4 g de méthoxy[2-[(1-méthyl-5-(1-phényléthyl)-1H-pyrazol-3-yl)oxyméthyl] phényl]carbamate de méthyle obtenu selon l'exemple 113, est dissout dans 5 ml d'acétonitrile anhydre. Après ajout de 0,09 ml de chlorure de sulfuryle, le milieu réactionnel est agité pendant 4 heures à température ambiante puis concentré à sec. La chromatographie sur silice du brut donne 0,123 g du composé attendu sous forme d'une huile jaune. n<sub>D</sub> = 1,5805 (20°C).

20

**Exemple B1 : Test *in vivo* sur *Puccinia recondita* (rouille du blé):**

25

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- matière active : 60 mg

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

5 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Du blé (variété Scipion), en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

10 Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (150 000 spores par cm<sup>3</sup>) de *Puccinia recondita*. Cette suspension est obtenue à partir de plants contaminés.

15 Les plants de blé contaminés sont ensuite mis en incubation pendant 24 heures à 20°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant sept à quatorze jours à 60 % d'humidité relative.

La lecture se fait entre le 8<sup>ème</sup> et le 15<sup>ème</sup> jour après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

20 Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés des exemples suivants : 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 12, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 26, 27, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 110, 112, 113, 119, 120, 121, 124, 125, 126 et 138.

25

**Exemple B2 : Test *in vivo* sur *Septoria tritici* (septoriose du blé):**

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- 30
- matière active : 60 mg
  - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
  - acétone : 5 ml
  - on complète à 60 ml d'eau.

35 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Du blé (variété Scipion) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne  
5 contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spore par cm<sup>3</sup>) de *Septoria tritici*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de sept jours.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 20°C  
10 environ, en atmosphère humide puis pendant vingt jours à 90 % d'humidité relative.

La lecture se fait vingt-et-un jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants : 2, 4, 8, 13, 17, 19, 27, 28, 29, 30, 31,  
15 32, 33, 34, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 50, 51, 52, 53, 57, 58, 59, 61, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 91, 96, 110, 111, 115, 120, 121, 124, 125, 126 et 138.

**Exemple B3:** Test *in vivo* sur *Septoria nodorum* (septoriose du blé):

20

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante:

- matière active : 60 mg
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué  
25 à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

30 Du blé (variété Scipion) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

35 Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spore par cm<sup>3</sup>) de *Septoria nodorum*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de sept jours.



Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 20°C environ, en atmosphère humide puis pendant quatorze jours à 90 % d'humidité relative.

La lecture se fait quinze jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

5 Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants : 2, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 17, 19, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 50, 55, 57, 58, 61, 64, 67, 72, 73, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 111, 124, 125 et 126.

10 **Exemple B4:** Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis fsp tritici* (oïdium du blé):

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante:

- matière active : 60 mg
- 15 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
- acétone : 5 ml
- on complète à 60 ml d'eau.

20 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Du blé (variété Audace) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus

25 Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on saupoudre les plants de blé avec des spores d'*Erysiphe graminis*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La lecture se fait sept à quatorze jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

30 Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 3, 4, 5, 8, 14, 19, 20, 28, 30, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 48, 50, 54, 55, 57, 58, 59, 61, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 110, 120, 121, 124, 125 et 126.

**Exemple B5** : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis fsp hordei* (oïdium de l'orge):

- On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester
- 5 ayant la composition suivante :
- matière active : 60 mg
  - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml
  - acétone : 5 ml
  - 10 - on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

- De l'orge (variété Express) en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par
- 15 pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on saupoudre les plants d'orge avec des spores d'*Erysiphe graminis*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- 20 La lecture se fait sept à quatorze jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

- Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants : 2, 4, 19, 25, 31, 37, 39, 41, 43, 44, 48, 50, 51, 52, 53, 55, 59, 61, 65, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80,
- 25 81, 82, 84, 86, 87, 91, 92, 93, 94, 96, 121 et 125.

**Exemple B6** : Test *in vivo* sur *Pyrenophora teres* (helminthosporiose de l'orge) :

- On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester
- 30 ayant la composition suivante :
- matière active : 60 mg
  - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau: 0,3 ml
  - acétone: 5 ml
  - 35 - on complète à 60 ml d'eau.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

De l'orge (variété Express), en godets, semé sur un substrat tourbe terre pouzzolane 50/50 et maintenu à 12°C, est traité au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne  
5 contenant pas la matière active.

Après 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (12 000 spore par cm<sup>3</sup>) de *Pyrenophora teres*. Cette suspension est obtenue à partir de plants contaminés.

Les plants d'orge contaminés sont ensuite mis en incubation pendant 24 heures à  
10 20°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant sept à quatorze jours à 80 % d'humidité relative.

La lecture se fait entre le 8<sup>ème</sup> et le 15<sup>ème</sup> jour après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 40 ppm, une protection bonne (au  
15 moins 75%) ou totale avec les composés suivants : 1, 2, 4, 5, 8, 9, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 37, 38, 39, 40, 41 et 43.

De même dans ces conditions, on observe à la dose de 2,5 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants : 26, 30, 31, 32, 33, 45, 52, 54, 55, 57, 59, 67, 68, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 86, 87, 88, 89, 94, 95, 96, 110, 111,  
20 112, 113, 119, 120, 121, 124, 125, 126 et 138.

**Exemple B7 : Test *in vivo* sur *Plasmapora viticola* (mildiou de la vigne):**

On prépare par broyage fin, une suspension aqueuse de la matière active à tester ayant la composition suivante :

- 25       - matière active : 60 mg  
          - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 0,3 ml  
          - acétone : 5 ml  
          - on complète à 60 ml d'eau.

30       Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration en ppm (partie par million) désirée.

Des boutures de vigne (*Vitis vinifera*), variété Chardonnay, sont cultivées dans des godets. Lorsque ces plants sont âgés de 2 mois (stade 8 à 10 feuilles, hauteur de 10 à 15 cm), ils sont traités par pulvérisation au moyen de la suspension aqueuse ci-dessus.

35       Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse similaire ne contenant pas la matière active.

Après séchage pendant 24 heures, on contamine chaque plant par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (100 000 spore par cm<sup>3</sup>) de *Plasmapora viticola* obtenue à partir de feuilles de vigne présentant des symptômes de mildiou.

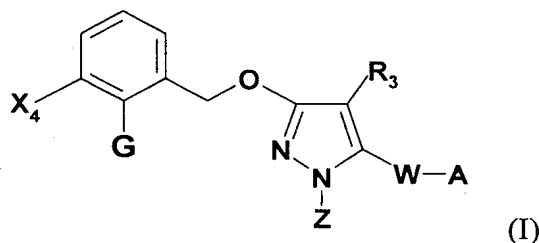
5 Les plants contaminés sont ensuite mis en incubation pendant deux jours à 18°C environ, en atmosphère saturée d'humidité puis pendant cinq jours à 20-22 °C environ sous 90-100 % d'humidité relative.

La lecture se fait sept jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

10 Dans ces conditions, on observe à la dose de 5 ppm, une protection bonne (au moins 75%) ou totale avec les composés suivants: 2, 4, 8, 13, 17, 19, 37 et 38.

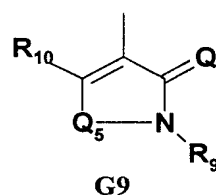
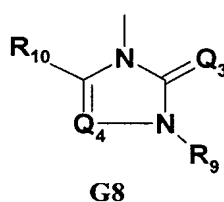
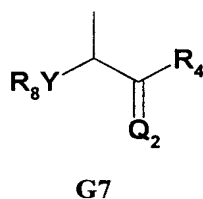
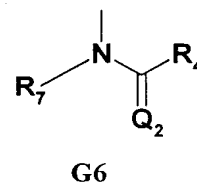
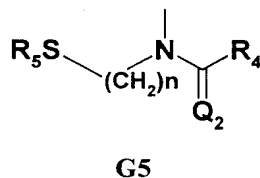
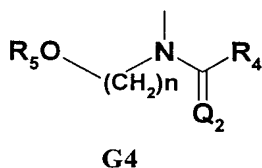
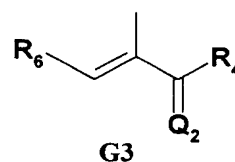
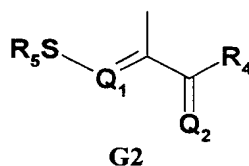
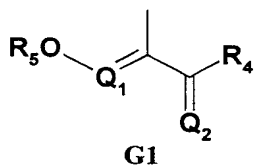
## REVENDICATIONS

- 5 1. Composés de formule générale (I) :



dans laquelle :

- G est choisi parmi les groupes G1 à G9 :



groupements G1 à G9 dans lesquels :

- \* n représente 0 ou 1,
- \* Q<sub>1</sub> est l'atome d'azote ou le groupe CH,
- \* Q<sub>2</sub> est l'atome d'oxygène ou de soufre,
- \* Q<sub>3</sub> est l'atome d'oxygène ou de soufre,
- \* Q<sub>4</sub> est l'atome d'azote ou le groupe CR<sub>11</sub>,
- \* Q<sub>5</sub> est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe NR<sub>12</sub>,

\* Y est l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe amino (NH) ou oxyamino (ONH),

- 5
- Z est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle ; ou  
un groupe alcényle, haloalcényle ; ou  
un groupe arylalkyle éventuellement substitué,
- 10
- W est une liaison simple ; ou représente  
l'atome d'oxygène, de soufre ou les groupes sulfinyle (SO) ou sulfonyle (SO<sub>2</sub>),  
ou le groupe C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>),
- 15
- A représente un radical phényle ; ou  
un radical hétérocyclique aromatique, mono ou bicyclique, comportant de 5 à  
10 atomes, parmi lesquels 1 à 4 sont des hétéroatomes choisis parmi les atomes  
d'oxygène, de soufre ou d'azote, chaque atome de soufre ou d'azote étant  
éventuellement à l'état oxydé sous forme d'un groupe N-oxyde ou sulfoxyde,
- 20
- lequel radical A étant rattaché par un atome de carbone à l'atome d'oxygène ou  
de soufre dans le cas où W est l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre, l'atome  
de soufre pouvant être éventuellement oxydé, ou rattaché par un atome de  
carbone ou d'azote au radical pyrazolyle dans le cas où W est une liaison  
simple ou au radical C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>) dans le cas où W est le radical C(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>),
- 25
- lequel radical étant éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux X<sub>1</sub> et/ou X<sub>2</sub>  
et/ou X<sub>3</sub>,
- X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> représentent, indépendamment les uns des autres, un atome  
d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou
- 30
- un groupe hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano,  
pentafluorosulfonyl; ou,  
un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio,  
alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle,  
cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle,  
alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxysulfonyl ; ou
- 35
- un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alcényle, alcynyle,  
alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio ; ou

un groupe amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou  
un groupe acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle,

5

- $X_4$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou  
un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy ; ou  
les radicaux cyano, nitro,

10

- $R_1$ ,  $R_2$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou  
un groupe hydroxy, mercapto, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxyulfonyle ; ou

15

un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle ; ou

20

un groupe cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, un groupe alkoxycarbonyle inférieur, alkylthiocarbonyle, haloalkoxycarbonyle, alkoxythiocarbonyle, haloalkoxythiocarbonyle, alkylthiothio-carbonyle ; ou

un groupe amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle ; ou

25

$R_1$  et  $R_2$  peuvent former ensemble un radical divalent, comme un groupe alkylène, éventuellement substitué par un ou plus atomes d'halogènes, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle inférieurs ; ou bien,

$R_1$  et  $R_2$  peuvent former ensemble un radical monovalent, comme un groupe alkylidène, éventuellement substitué par un ou plus atomes d'halogènes, et/ou par un ou plusieurs groupes alkyle, éventuellement substitué par un groupe phényle éventuellement substitué,

30

- $R_3$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ; ou  
un groupe alkyle, haloalkyle, cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, alkylsulfinyle,

35

haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxysulfonyl, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, N,N-dialkylaminoalkyl, cyanoalkyl ; ou un groupe nitro, cyano, azido, thiocyanato, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl, N,N-dialkylcarbamoyl, alkoxycarbonyl, 3-oxétanyloxycarbonyl, alkylthiocarbonyl, haloalkoxycarbonyl, alkoxythiocarbonyl, haloalkoxythiocarbonyl, alkylthiothiocarbonyl ; ou un groupe alcényle, alcynyle ; ou un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitués,

- 10 •  $R_4$  est un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle ; ou un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino,
- 15 •  $R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle, ou haloalkyle,
- $R_7$  est un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,
- 20 •  $R_8$  est un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, alcynyle, formyle, ou acyle,
- $R_9$  est l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, 25 ou alcynyle,
- $R_{10}$  est un atome d'halogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, un groupe alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, ou 30 haloalkylsulfonyl, et
- $R_{11}$ ,  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre, l'atome d'hydrogène, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe cycloalkyle inférieur, halocycloalkyle inférieur, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alcényle, ou alcynyle,
- 35



- $Q_2$  et  $R_4$  peuvent former ensemble un cycle de 5 à 7 atomes contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux comme un halogène, un groupe alkyle ou haloalkyle,

5        ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, leurs sels, et complexes métalliques et métalloïdiques.

2.        Composés selon la revendication 1, présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaisons :

10         $n$  représente 0 ;

$Q_2$  est l'atome d'oxygène, et/ou  $Q_3$  est l'atome d'oxygène, et/ou  $Q_4$  est l'atome d'azote, et/ou  $Q_5$  est l'atome d'oxygène ;

$W$  est une liaison simple ou l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe  $C(R_1)(R_2)$  ;

$Y$  est l'atome d'oxygène ;

15         $Z$  est un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, alkoxyalkyle, un groupe alcényle, un groupe arylalkyle ;

$X_1, X_2, X_3, X_4$  sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, ou les radicaux cyano, trifluorométhyle, méthoxy ;

20         $R_1$  et  $R_2$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, cycloalkyle inférieur, haloalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, cyano, cyanoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N-alkylcarbamoyle, ou N,N-dialkylcarbamoyle ;

25         $R_3$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, ou alkoxycarbonyl inférieur ;

$R_4$  est un groupe alkyle, alkoxy, alkylamino, dialkylamino ;

30         $R_5, R_6, R_8$  et  $R_9$  sont indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, haloalkyle inférieur ;

$R_7$  est un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe allyle, ou propargyle ;

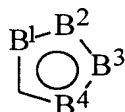
$R_{10}$  est un atome de chlore, un groupe alkyle, haloalkyle, un groupe alkoxy, alkylthio, et ;

35         $R_{11}$  et  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, allyle, ou propargyle ;

$A$  est choisi parmi un radical phényle éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ ; et

un radical hétérocyclique aromatique, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ , radical obtenu par élimination d'un atome d'hydrogène, de l'un des cycles (i) à (v) suivants :

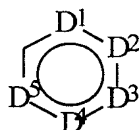
- un cycle à 5 maillons décrit par la formule (i) :



(i)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $B^1, B^2, B^3, B^4$ , est choisi parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 4 atomes d'azote ; ou bien

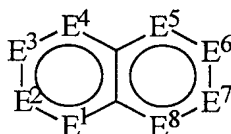
- un cycle à 6 maillons décrit par la formule (ii) :



(ii)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $D^1, D^2, D^3, D^4, D^5$ , est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 1 à 4 atomes de carbone et de 1 à 4 atomes d'azote ; ou bien,

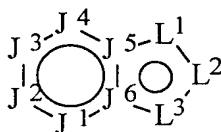
- deux cycles fusionnés, décrits par la formule (iii) :



(iii)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $E^1, E^2, E^3, E^4, E^5, E^6, E^7, E^8$  est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 4 à 7 atomes de carbone et de 1 à 4 atomes d'azote ; ou bien

- deux cycles fusionnés décrits par la formule (iv) :



(iv)

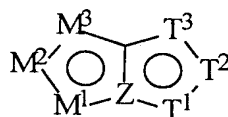
dans laquelle :

- chacun des groupes de la liste  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6$  est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 3 à 6 atomes de carbone, et de 0 à 3 atomes d'azote ; et

- chacun des groupes de la liste  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  est choisi parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ; et

5                   - chacun des groupes de la liste  $J^1$ ,  $J^2$ ,  $J^3$ ,  $J^4$ ,  $J^5$ ,  $J^6$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  est choisi de telle façon que ladite liste comprenne de 3 à 8 atomes de carbone ; ou bien

- deux cycles fusionnés décrits par la formule (v) :



(v)

10           dans laquelle :

- chacun des groupes de la liste  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ , représente les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ;

15                   - chacun des groupes de la liste  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  représentent les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ;

- Z représente l'atome de carbone ou d'azote ;

20                   - chacun des groupes de la liste  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$ ,  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  est choisi de telle façon que ladite liste comprenne de 0 à 6 atomes de carbone, ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, leurs sels, et complexes métalliques et métalloïdiques.

25           **3.**       Composés selon l'une des revendications 1 ou 2, présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaisons :

n représente 0 ;

$Q_2$  est l'atome d'oxygène, et/ou  $Q_3$  est l'atome d'oxygène, et/ou  $Q_4$  est l'atome d'azote, et/ou  $Q_5$  est l'atome d'oxygène ;

30           W est une liaison simple ou l'atome d'oxygène, de soufre ou le groupe  $C(R_1)(R_2)$  ;

Y est l'atome d'oxygène ;

Z est un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, cyclopropyle, méthoxyméthyle, allyle, ou benzyle éventuellement substitué ;

$X_1, X_2, X_3, X_4$  sont indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, ou les radicaux cyano, trifluorométhyle, méthoxy,

$R_1$  et  $R_2$  sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, cycloalkyle inférieur, haloalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, cyano, cyanoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N-alkylcarbamoyle, ou N,N-dialkylcarbamoyle ;

$R_3$  est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, méthylthio, éthylthio, trifluorométhyle, méthylsulfinyle, trifluorométhylsulfinyle, méthylsulfonyl, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, ou alkoxycarbonyl inférieur ;

$R_4$  est un radical méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy, méthylamino, ou éthylamino ;

$R_5, R_6, R_8$  et  $R_9$  sont indépendamment les uns des autres un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, ou propyle ;

$R_7$  est un radical méthyle, fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, éthyle, 2,2,2-trifluoroéthyle, propyle, un groupe allyle, ou propargyle ;

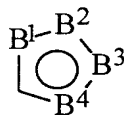
$R_{10}$  est un atome de chlore, un radical méthyle, méthoxy, ou méthylthio, et ;

$R_{11}$  et  $R_{12}$  sont indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, haloalkyle, alkoxyalkyle, allyle, ou propargyle ;

A est choisi parmi un radical phényle éventuellement substitués par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ ; et

un radical hétérocyclique aromatique, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ , radical obtenu par élimination d'un atome d'hydrogène, de l'un des cycles (i) à (v) suivants :

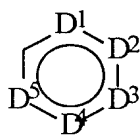
- un cycle à 5 maillons décrit par la formule (i) :



(i)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $B^1, B^2, B^3, B^4$ , est choisi parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 4 atomes d'azote ; ou bien

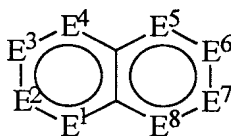
- un cycle à 6 maillons décrit par la formule (ii) :



(ii)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $D^1, D^2, D^3, D^4, D^5$ , est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 1 à 4 atomes de carbone et de 1 à 4 atomes d'azote ; ou bien,

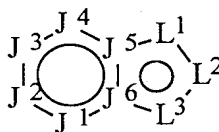
5 - deux cycles fusionnés, décrits par la formule (iii) :



(iii)

dans laquelle chacun des groupes de la liste  $E^1, E^2, E^3, E^4, E^5, E^6, E^7, E^8$  est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 4 à 7 atomes de carbone et de 1 à 4 atomes d'azote ; ou bien

10 - deux cycles fusionnés décrits par la formule (iv) :



(iv)

dans laquelle :

- chacun des groupes de la liste  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6$  est choisi parmi les atomes de carbone ou d'azote de telle sorte que ladite liste comprenne de 3 à 6 atomes de carbone, et de 0 à 3 atomes d'azote ; et

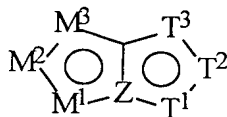
15

- chacun des groupes de la liste  $L^1, L^2, L^3$  est choisi parmi les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ; et

20

- chacun des groupes de la liste  $J^1, J^2, J^3, J^4, J^5, J^6, L^1, L^2, L^3$  est choisi de telle façon que ladite liste comprenne de 3 à 8 atomes de carbone ; ou bien

- deux cycles fusionnés décrits par la formule (v) :



(v)

25

dans laquelle :

- chacun des groupes de la liste M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, représente les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ;

5 - chacun des groupes de la liste T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup> représentent les atomes de carbone, d'azote, d'oxygène ou de soufre de telle sorte que ladite liste comprenne de 0 à 3 atomes de carbone, de 0 à 1 atome de soufre, de 0 à 1 atome d'oxygène et de 0 à 3 atomes d'azote ;

- Z représente l'atome de carbone ou d'azote ;

10 - chacun des groupes de la liste M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup>, T<sup>3</sup> est choisi de telle façon que ladite liste comprenne de 0 à 6 atomes de carbone,

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, leurs sels, et complexes métalliques et métalloïdiques.

15 4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, présentant une ou plusieurs des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaisons :

Z est le radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle ou allyle,

R<sub>1</sub> est l'atome d'hydrogène ou le radical méthyle,

20 R<sub>2</sub> est l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, cyano, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, alkoxycarbonyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyl inférieur,

25 R<sub>3</sub> est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical trifluorométhyle, trifluorométhylsulfonyl, un groupe nitro, cyano, acyle, carboxy, carbamoyl, N-alkylcarbamoyl inférieur, N,N-dialkylcarbamoyl inférieur, ou alkoxycarbonyl inférieur,

A représente un radical phényle éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux X<sub>1</sub> et/ou X<sub>2</sub> et/ou X<sub>3</sub> tels que définis précédemment; ou

un radical hétérocyclique aromatique, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux X<sub>1</sub> et/ou X<sub>2</sub> et/ou X<sub>3</sub> tels que définis précédemment, choisi parmi :

- 30 - furanyle ; pyrrole ; thiophényle ;  
 - pyrazolyle ; imidazolyle ; oxazolyle ; isoxazolyle ; thiazolyle ; isothiazolyle ; 1,2,3-oxadiazolyle ; 1,2,4-oxadiazolyle ; 1,2,5-oxadiazolyle ; 1,3,4-oxadiazolyle ; 1,2,3-thiadiazolyle ; 1,2,4-thiadiazolyle ; 1,2,5-thiadiazolyle ; 1,3,4-thiadiazolyle ; 1,2,3-triazolyle ; 1,2,4-triazolyle ; tétrazolyle ;  
 35 - pyridyle ;

- pyrimidinyle ; pyrazinyle ; pyridazinyle ; 1,2,3-triazinyle ; 1,2,4-triazinyle ; 1,3,5-triazinyle ; 1,2,3,4-tétrazinyle ; 1,2,3,5-tétrazinyle ; 1,2,4,5-tétrazinyle ;
- benzimidazolyle ; indazolyle ; benzotriazolyle ; benzoxazolyle ;  
5 1,2-benzisoxazolyle ; 2,1-benzisoxazolyle ; benzothiazolyle ;  
1,2-benzisothiazolyle ; 2,1-benzisothiazolyle ; 1,2,3-benzoxadiazolyle ;  
1,2,5-benzoxadiazolyle ; 1,2,3-benzothiadiazolyle ; 1,2,5-benzothiadiazolyle ;
- quinoléinyle ; isoquinoléinyle ;
- 10 - quinoxazolinyle ; quinazolinyle ; cinnolyle ou phtalazyle ; ptéridinyle ;  
benzotriazinyle ;
- 1,5-naphthyridinyle ; 1,6-naphthyridinyle ; 1,7-naphthyridinyle ;  
1,8-naphthyridinyle ;
- imidazo[2,1-b]thiazolyle ; thieno[3,4-b]pyridyle ; purine ; et  
15 pyrolo[1,2-b]thiazolyle,

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, leurs sels, et complexes métalliques et métalloïdiques.

5. Composés selon l'une des revendications précédentes, dans lesquels A  
20 représente un radical phényle ou un radical pyridyle, éventuellement substitué par 1 à 3 radicaux  $X_1$  et/ou  $X_2$  et/ou  $X_3$ ,

ainsi que leurs isomères géométriques et/ou optiques, leurs sels, et complexes métalliques et métalloïdiques.

- 25 6. Compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active selon l'une des revendications précédentes.

7. Compositions fongicides selon la revendication 6 comprenant, outre la matière active de formule (I), les supports solides ou liquides, acceptables en agriculture  
30 et/ou les agents tensioactifs également acceptables en agriculture.

8. Compositions fongicides selon l'une des revendications 6 ou 7 comprenant de 0,05 à 95 % en poids de matière active.

- 35 9. Procédé de lutte à titre préventif ou curatif contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que l'on applique sur les semences des végétaux ou sur les feuilles des végétaux ou sur les sols où l'on fait ou où l'on souhaite

faire pousser les végétaux, une quantité agronomiquement efficace et non phytotoxique d'au moins une matière active de formule (I) ou une composition fongicide contenant une matière active de formule (I), telle que définie dans l'une des revendications 1 à 5.

5           **10.**       Procédé de traitement à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non phytotoxique d'au moins une matière active de formule (I) ou une composition fongicide contenant une matière active de formule (I), telle que définie dans l'une des  
10       revendications 1 à 5.

**11.**       Procédé selon la revendication 10 dans lequel on traite le riz, les céréales, les arbres fruitiers, la vigne, les cultures maraîchères, la betterave, le coton, les bananes, et le café.

15           **12.**       Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11 dans lequel on traite le blé ou l'orge.

**13.**       Procédé selon la revendication 10 dans lequel on traite les semences de  
20       céréales, de riz, de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers.

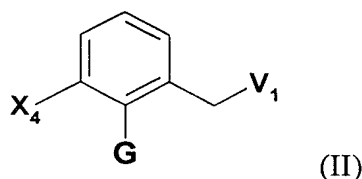
**14.**       Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de  
25       semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

**15.**       Procédé selon l'une des revendications 9 à 13 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 10 et 800 g de matière active par hectare, de  
30       préférence entre 50 et 300 g de matière active par hectare dans le cas des traitements foliaires.

**16.**       Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5 consistant à mettre en contact un composé de formule (II) :



71

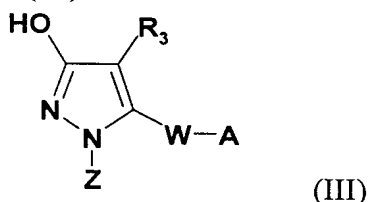


dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G9 et X<sub>4</sub> ayant les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1,

V<sub>1</sub> représente un groupement partant,

5

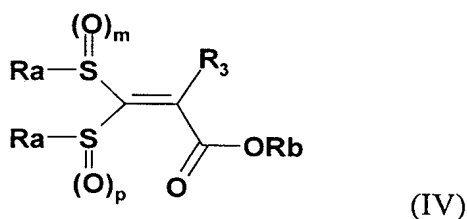
avec un composé de formule (III) :



Z, W, R<sub>3</sub>, et A ayant les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1,

10 en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre -80°C et 180°C ou au point d'ébullition du solvant utilisé, pendant une durée comprise entre 0,1 à 48 h, les proportions relatives des composés de formule (VII) et de formule (VIII) étant comprises entre 0,1 et 10,

les composés de formule (III) dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre, 15 Z, R<sub>3</sub>, et A ayant la même définition que celles indiquées dans la revendication 1, pouvant être obtenus par un procédé consistant à mettre en contact un composé de formule (IV) :



20 dans laquelle m = 1 ou 2, p = 0, 1 ou 2, Ra étant un groupe alkyle inférieur ou benzyle, Rb étant un groupe alkyle inférieur, R<sub>3</sub> ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

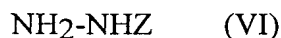
avec successivement/simultanément, un phénol ou thiophénol de formule (V), le radical "(thio)phénol" désignant de façon générique aussi bien le radical (thio)hydroxy phényle que (thio)hydroxyhétéroaryle :

25



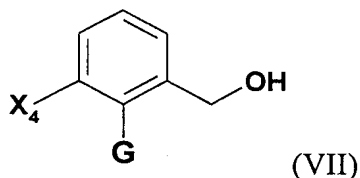
dans laquelle W est l'atome d'oxygène ou de soufre et A a la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

puis/et avec une hydrazine de formule (VI) :



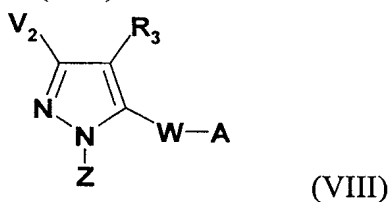
5 pour laquelle Z possède la même définition que celle indiquée dans la revendication 1.

17. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5 pour lesquels G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même  
10 définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R<sub>4</sub> est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, X<sub>4</sub> ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, consistant à mettre en contact d'un composé de formule (VII) :



15 dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9, les groupes G1 à G7 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et R<sub>4</sub> est le groupe ou radical amino, alkylamino, dialkylamino, les groupes G8 et G9 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, X<sub>4</sub> ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

20 avec un composé de formule (VIII) :

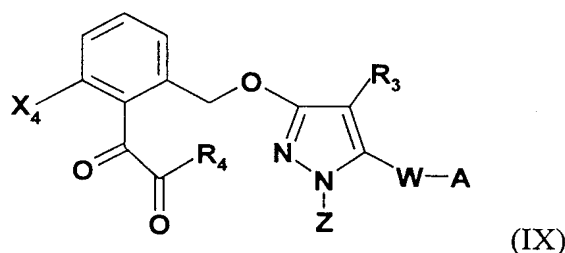


Z, W, R<sub>3</sub>, et A ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, V<sub>2</sub> étant un atome d'halogène de préférence un atome de chlore,

25 en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre -80°C et 180°C ou au point d'ébullition du solvant utilisé, les proportions relatives des composés de formule (VII) et de formule (VIII) étant compris entre 0,1 et 10.

18. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5  
30 pour lesquels G est le groupe G3, Q<sub>2</sub> étant l'atome d'oxygène, R<sub>4</sub> étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle

indiquée dans la revendication 1 et  $R_6$  est un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur, consistant à mettre en contact un composé de formule (IX) :

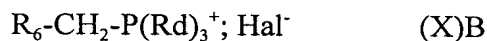


$R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, avec un réactif de Wittig-Horner de formule (X)A :



$R_6$  étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur,  $R_c$  étant un groupe alkyle inférieur, phényle ou benzyle,

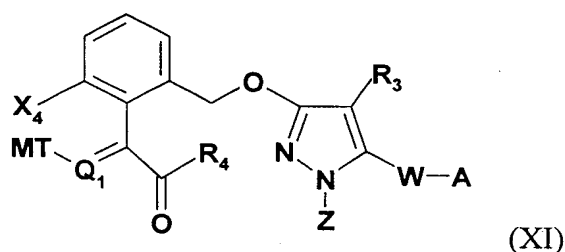
ou bien avec un réactif de Wittig de formule (X)B :



$R_6$  étant un groupe alkyle inférieur ou haloalkyle inférieur,  $R_d$  étant un groupe phényle éventuellement substitué,  $Hal^-$  étant un ion halogénure,

par action d'un ou plus équivalents d'une base, ou d'un dérivé organométallique dans un solvant aprotique, à une température de  $-78^\circ C$  à  $50^\circ C$ .

**19.** Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5, pour lesquels G est le groupe G1 ou G2,  $Q_1$  étant l'atome d'azote ou le groupe CH,  $Q_2$  étant l'atome d'oxygène,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1 et  $R_5$  est un groupe haloalkyle inférieur, consistant à mettre en contact d'un composé de formule (XI) :

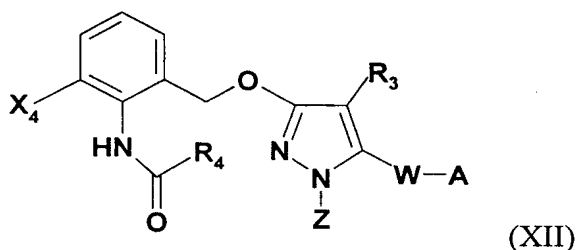


dans laquelle T est l'atome d'oxygène et M un ion alcalin ou alcalino-terreux,  $Q_1$  étant l'atome d'azote ou le groupe CH,  $R_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, Z, W,  $R_3$  et A ayant les mêmes définitions que celles indiquées dans la revendication 1,

avec un composé halogéné de formule  $\text{CH}_q(\text{Hal})_{4-q}$  où  $q = 1$  ou  $2$  et Hal désigne les atomes d'halogènes identiques ou différents entre eux et dont l'un d'entre eux au moins est l'atome de chlore ou de brome,

dans un solvant aprotique dipolaire, à une température comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  ou au reflux du solvant.

**20.** Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5, pour lesquels G est le groupe G4 dans lequel  $n = 1$ ,  $\text{Q}_2$  étant l'atome d'oxygène,  $\text{R}_4$  étant le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, consistant à faire réagir un composé de formule (XII) :



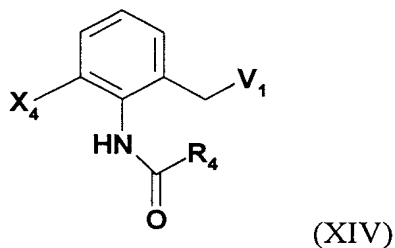
dans laquelle  $\text{R}_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, avec un réactif de formule (XIII) :



dans laquelle  $\text{V}_1$  est un atome d'halogène,  $\text{R}_5$  ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,

par action d'un ou plusieurs équivalents de base, éventuellement en présence d'un catalyseur de transfert de phase, dans un solvant aprotique, à une température de  $-78^\circ\text{C}$  à  $40^\circ\text{C}$ .

**21.** Procédé de préparation des composés de formule (XII) selon la revendication 20, dans laquelle  $\text{R}_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celles indiquées dans la revendication 1, consistant à faire réagir un composé de formule générale (XIV) :



dans laquelle  $R_4$  est le groupe alkoxy, alkylamino, dialkylamino,  $X_4$  ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1,  $V_1$  représente un groupement partant,

avec un composé de formule (III) selon la revendication 16, Z, W,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , et A  
5 ayant la même définition que celles indiquées dans la revendication 1, selon les conditions de réactions définies dans la revendication 16.

22. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5, pour lesquels G est le groupe G1 à G7 et  $R_4$  est le groupe alkylamino ou dialkylamino, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, consistant à mettre en contact un composé de formule générale (I) selon la revendication 1 pour lequel G est le groupe G1 à G7 et  $R_4$  est le groupe alkoxy ou alkylthio, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, avec une alkylamine ou dialkylamine, dans un solvant alcoolique, à une  
15 température de  $-50^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  ou au point d'ébullition du solvant.

23. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5, pour lesquels W est le groupe sulfoxyde (SO) ou sulfone ( $\text{SO}_2$ ) et G étant l'un des groupes G1, G3, G4, G6 à G9,  $Q_2$  et  $Q_3$  étant l'atome d'oxygène, les autres substituants  
20 ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, peuvent être obtenus par oxydation des composés de formule générale (I) selon la revendication 1 pour lesquels W est l'atome de soufre, G étant l'un des groupes G1, G3, G4, G6 à G9,  $Q_2$  et  $Q_3$  étant l'atome d'oxygène, les autres substituants ayant la même définition que celle indiquée dans la revendication 1, au moyen d'un équivalent ou plus d'un agent  
25 d'oxydation, en présence ou non d'un catalyseur dans un solvant inerte.

24. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle G est l'un des groupes G1 à G9 et Z n'étant pas l'atome d'hydrogène, consistant à mettre en contact un composé de formule (I) dans laquelle G est l'un des  
30 groupes G1 à G9 et Z étant l'atome d'hydrogène,

avec un composé de formule (XV) :



dans laquelle  $V_1$  représente un groupement partant,

par action d'un ou plusieurs équivalents de base, éventuellement en présence d'un  
35 catalyseur de transfert de phase, dans un solvant aprotique, à une température de  $-78^{\circ}\text{C}$  à  $150^{\circ}\text{C}$ .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02842

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D231/22 A01N43/56 A01N43/653 C07D231/28 C07D231/30  
C07D403/12 C07D401/12 C07D405/04 C07D401/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 811 614 A (ROHM & HAAS) 10 December 1997 see abstract; claims ---	1-25
A	WO 95 29896 A (BASF AG ; OBERDORF KLAUS (DE); KOENIG HARTMANN (DE); MUELLER BERND) 9 November 1995 see abstract; claims 1,3 see page 32; example 1 ---	1-25
A	US 5 536 701 A (MOEDRITZER KURT ET AL) 16 July 1996 see column 51 - column 52; example 84 see abstract; claims 1,13 ---	1-5
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 April 1999

Date of mailing of the international search report

28/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paisdor, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02842

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SINGH, GURBAKSH ET AL: "Photochemical benzyl migration in 3-pyrazolin-5-ones" TETRAHEDRON LETT. (1981), 22(23), 2213-16 CODEN: TELEAY; ISSN: 0040-4039, XP002100030 see page 2214 ----	1-5
A	EP 0 757 042 A (BASF AG) 5 February 1997 cited in the application see page 49 - page 50; example 12.001; table A.12 see page 64, line 56 - page 65, line 11 see claims 1,2 ----	1-25
A	WO 94 00436 A (KOREA RES INST CHEM TECH ;HWANG KI JUN (KR); KIM SUNG SOO (KR)) 6 January 1994 cited in the application see abstract; claims 1,9 see page 9; example 1 -----	1-25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02842

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0811614 A	10-12-1997	AU 2360997 A BR 9703487 A CA 2206151 A CN 1175575 A CZ 9701697 A HU 9701004 A JP 10059944 A	11-12-1997 05-01-1999 06-12-1997 11-03-1998 15-04-1998 29-06-1998 03-03-1998
WO 9529896 A	09-11-1995	AU 682963 B AU 2448195 A BR 9507602 A CN 1150800 A CZ 9603205 A EP 0758322 A JP 9512541 T NZ 285404 A US 5707936 A	23-10-1997 29-11-1995 07-10-1997 28-05-1997 11-06-1997 19-02-1997 16-12-1997 24-11-1997 13-01-1998
US 5536701 A	16-07-1996	NONE	
EP 0757042 A	05-02-1997	DE 4305502 A AT 152447 T AU 682339 B AU 6109194 A BR 9405937 A CA 2155571 A CN 1118165 A CZ 9502154 A DE 59402610 D DK 686152 T WO 9419331 A EP 0686152 A ES 2102206 T GR 3023921 T HU 73548 A IL 108462 A JP 8507055 T NZ 261861 A PL 310382 A ZA 9401189 A	25-08-1994 15-05-1997 02-10-1997 14-09-1994 06-02-1996 01-09-1994 06-03-1996 13-12-1995 05-06-1997 02-06-1997 01-09-1994 13-12-1995 16-07-1997 30-09-1997 28-08-1996 30-10-1998 30-07-1996 24-03-1997 11-12-1995 22-08-1995
WO 9400436 A	06-01-1994	KR 9506150 B AU 5418794 A	09-06-1995 24-01-1994



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No

PCT/FR 98/02842

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C07D231/22 A01N43/56 A01N43/653 C07D231/28 C07D231/30  
C07D403/12 C07D401/12 C07D405/04 C07D401/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07D A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 811 614 A (ROHM & HAAS) 10 décembre 1997 voir abrégé; revendications ----	1-25
A	WO 95 29896 A (BASF AG ; OBERDORF KLAUS (DE); KOENIG HARTMANN (DE); MUELLER BERND) 9 novembre 1995 voir abrégé; revendications 1,3 voir page 32; exemple 1 ----	1-25
A	US 5 536 701 A (MOEDRITZER KURT ET AL) 16 juillet 1996 voir colonne 51 - colonne 52; exemple 84 voir abrégé; revendications 1,13 ----- -/-	1-5

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Paisdor, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le Internationale No

PCT/FR 98/02842

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SINGH, GURBAKSH ET AL: "Photochemical benzyl migration in 3-pyrazolin-5-ones" TETRAHEDRON LETT. (1981), 22(23), 2213-16 CODEN: TELEAY; ISSN: 0040-4039, XP002100030 voir page 2214 ----	1-5
A	EP 0 757 042 A (BASF AG) 5 février 1997 cité dans la demande voir page 49 - page 50; exemple 12.001; tableau A.12 voir page 64, ligne 56 - page 65, ligne 11 voir revendications 1,2 ----	1-25
A	WO 94 00436 A (KOREA RES INST CHEM TECH ;HWANG KI JUN (KR); KIM SUNG SOO (KR)) 6 janvier 1994 cité dans la demande voir abrégé; revendications 1,9 voir page 9; exemple 1 -----	1-25

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Je internationale No

PCT/FR 98/02842

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0811614 A	10-12-1997	AU 2360997 A BR 9703487 A CA 2206151 A CN 1175575 A CZ 9701697 A HU 9701004 A JP 10059944 A	11-12-1997 05-01-1999 06-12-1997 11-03-1998 15-04-1998 29-06-1998 03-03-1998
WO 9529896 A	09-11-1995	AU 682963 B AU 2448195 A BR 9507602 A CN 1150800 A CZ 9603205 A EP 0758322 A JP 9512541 T NZ 285404 A US 5707936 A	23-10-1997 29-11-1995 07-10-1997 28-05-1997 11-06-1997 19-02-1997 16-12-1997 24-11-1997 13-01-1998
US 5536701 A	16-07-1996	AUCUN	
EP 0757042 A	05-02-1997	DE 4305502 A AT 152447 T AU 682339 B AU 6109194 A BR 9405937 A CA 2155571 A CN 1118165 A CZ 9502154 A DE 59402610 D DK 686152 T WO 9419331 A EP 0686152 A ES 2102206 T GR 3023921 T HU 73548 A IL 108462 A JP 8507055 T NZ 261861 A PL 310382 A ZA 9401189 A	25-08-1994 15-05-1997 02-10-1997 14-09-1994 06-02-1996 01-09-1994 06-03-1996 13-12-1995 05-06-1997 02-06-1997 01-09-1994 13-12-1995 16-07-1997 30-09-1997 28-08-1996 30-10-1998 30-07-1996 24-03-1997 11-12-1995 22-08-1995
WO 9400436 A	06-01-1994	KR 9506150 B AU 5418794 A	09-06-1995 24-01-1994